Orsay

N° d'ordre :

1701

THESE

Présentée à

l' Université de Paris-Sud

Centre d'Orsay

pour obtenir

Le Grade de Docteur es Sciences Physiques

par

Jean-Yves LAVAL

SUJET de la THESE: PROCESSUS DE GERMINATION D'UNE SECONDE PHASE DANS LES GRENATS DE FER ET D'YTTRIUM SUBSTITUES

Soutenue le 25 Juin 1976 devant la commission d'Examen

M. J. PHILIBERT — Président

MM. R. COLLONGUES, M. PAULUS, Y. QUERE, J. L. STRUDEL — Examinateurs

Orsay 1976

Orsay

N° d'ordre :

THESE

Présentée à

l'Université de Paris-Sud
Centre d'Orsay

pour obtenir

Le Grade de Docteur es Sciences Physiques

par

Jean-Yves LAVAL

SUJET de la THESE: PROCESSUS DE GERMINATION D'UNE SECONDE PHASE DANS LES GRENATS DE FER ET D'YTTRIUM SUBSTITUES

Soutenue le 25 Juin 1976 devant la commission d'Examen

M. J. PHILIBERT — Président

MM. R. COLLONGUES, M. PAULUS, Y. QUERE, J.L. STRUDEL — Examinateurs

Orsay 1976

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur le Professeur J. PHILIBERT, Directeur du Laboratoire de Physique des Matériaux (C.N.R.S. Bellevue) auprès de qui j'ai constamment trouvé un appui, que ce soit sous forme de conseil, d'informations ou d'encouragement, et qui a bien voulu me faire l'honneur de présider mon jury.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur M. PAULUS , Directeur du Laboratoire d'Etude et de Synthèse des Microstructures (C.N.R.S. Bellevue) qui a bien voulu me diriger et me conseiller avec ferveur, tout au long de la préparation de cette thèse.

J'exprime ma profonde reconnaissance à M. J.L. STRUDEL, Maître de Recherche à l'Ecole des Mines de Paris pour tous les avis, les conseils et les précieuses critiques qu'il a bien voulu me prodiguer.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur R. COLLONGUES, Directeur du Laboratoire de Chimie Appliquée à l'Etat Solide (E.N.S.C.P.) et Monsieur Y. QUERE, Maître de Conférence à l'Ecole Polytechnique qui ont bien voulu s'intéresser à mon travail et qui me font l'honneur d'être membres de mon jury.

Je suis très reconnaissant à Madame A.M. MARTINEAU d'avoir réalisé avec beaucoup de conscience, de talent et de réussite toute l'illustration de cette thèse.

Parmi tous mes collègues qui ont bien voulu m'apporter leur aide et surtout leur amitié, je tiens à remercier tout particulièrement Mesdames S. BEUREL et L. GUILLAUME et Messieurs G. BEAUVAIS, A. DUBON, P. EVENO et J.P. FORESTIER.

Enfin je remercie très sincèrement, sans pouvoir les nommer, les nombreuses personnes du groupe de Bellevue qui m'ont si aimablement apporté leur concours.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548118_0022

TABLE DES MATIERES

Pages

SOMMAIRE 7

CHAPITRE PREMIER : INTRODUCTION : TRANSFORMATIONS DE PHASE DANS LES MATERIAUX "MOINS COMMUNS" 9

I.1. Transformation martensitique 9

I.1.1. Interprétation dynamique de la transformation

I.1.2. Germination de la martensite

I.2. Réarrangements atomiques 14

I.3. Transformation de phase $\beta \rightarrow \omega$ 14

I.4. Transformation prémartensitique 16

I.5. Conclusion 18

CHAPITRE II : GENERALITES

II.1. Structure du grenat de fer et d'yttrium (Y.I.G.) substitué 20

II.1.1. Structure du Y.I.G.

II.1.2. Structure du Y.I.G. substitué

II.2. Propriétés magnétiques des grenats de fer et d'yttrium substitués 24

II.2.1. Propriétés générales

II.2.2. Influence des substitutions

II.3. Diagrammes d'équilibre $(Fe,Al)_2O_3$-$(Y,Gd)_2O_3$ 25

II.3.1. Modification du palier eutectique et péritectique

II.3.2. Modification de la température de transformation hématite-magnétite

II.3.3. Largeur du domaine grenat

II.3.4. Construction du diagramme

A. Limite de phase magnétite-hématite

B. Température du palier eutectique

C. Température du palier péritectique

CHAPITRE III : ELABORATION DES MATERIAUX

III.1. Traitements mécaniques et thermiques 37

III.1.1. Traitements préliminaires

A. Brassage-broyage

B. Traitement de formation

C. Rebroyage

D. Matriçage

III.1.2. Recuit

A. Description du four 1600°C muni d'un dispositif de trempe

B. Traitements thermiques

III.2. Préparation des échantillons en vue de l'observation en microscopie optique et électronique 40

III.2.1. Préparation pour la microscopie optique

III.2.2. Préparation des lames minces pour observation en microscopie électronique

A. Usinage

B. Préamincissement mécanique

C. Amincissement ionique

CHAPITRE IV : OBSERVATIONS

IV.1. Observation en microscopie optique 45

IV.2. Analyse à la microsonde électronique 45

IV.2.1. Conditions opératoires

IV.2.2. Résultats

IV.3. Analyse quantitative des secondes phases 49

IV.4. Analyse en microdiffraction électronique 49

IV.5. Observations en microscope électronique en transmission 51

IV.5.1. Germination homogène de la magnétite

IV.5.2. Germination hétérogène de la magnétite

IV.5.3. Nature et géométrie des dislocations et des défauts plans dans les grenats de fer et d'yttrium

IV.6. Analyse X en réflexion en microscopie électronique à balayage 61

IV.7. Conclusion 61

CHAPITRE V : MODELE IONIQUE DE GERMINATION HETEROGENE DE LA MAGNETITE

V.1. Position et environnement ionique des ions Fe au voisinage du plan (110) du grenat 63

V.2. Position et environnement ionique des ions Fe au voisinage du plan (110) de la magnétite 65

V.3. Comparaison des réseaux du grenat et de la magnétite au voisinage du plan (110) 65

V.4. Nature des déplacements d'ions permettant la transition grenat → magnétite au voisinage d'un plan (110) 71

V.4.1. Géométrie d'ensemble de la transition

V.4.2. Analyse des vecteurs de déplacements ioniques

A. Déplacements des ions Fe

B. Déplacements des ions O^{--}

V.5. Comparaison du processus de réarrangement ionique des ions Fe avec des types voisins de glissement plastique 81

V.5.1. Processus de synchro-shear

V.5.2. Dislocation zonale

V.5.3. Réarrangement ionique dans la matrice grenat

V.6. Conclusions 84

CHAPITRE VI : ANALYSE DU MODELE IONIQUE DE GERMINATION HETEROGENE DE LA MAGNETITE EN MICROSCOPIE ET MICRODIFFRACTION ELECTRONIQUE

VI.1. Direction de contrainte préférentielle 85

VI.2. Interprétation du contraste de l'image électronique à la périphérie des zones de germination 89

VI.2.1. Nature du contraste

VI.2.2. Influence du réarrangement des ions Fe^{3+} sur la configuration des plans de la maille grenat

VI.2.3. Détection des taches dédoublées dans le réseau réciproque

VI.2.4. Méthode du cristal oscillant en microdiffraction électronique
A . Rappel sur la méthode du cristal oscillant
B . Description de la méthode du cristal oscillant
C . Conditions technologiques d'application à la microdiffraction électronique
D . Conditions expérimentales
VI.2.5. Diagrammes de cristal oscillant en microdiffraction électronique
A . Conditions d'observations des taches dédoublées
B . Direction de dédoublement des taches
C . Nature des taches dédoublées

VI.3. Conclusions 105

CHAPITRE VII : ROLE DU GADOLINIUM DANS LE PROCESSUS DE GERMINATION HETEROGENE DE LA MAGNETITE DANS UNE MATRICE GRENAT

VII.1. Analyse de concentration dans des aires submicroniques 106

VII.2. Analyse X non-dispersive sur lame mince en microscopie électronique 107

VII.2.1. Principe
VII.2.2. Conditions d'implantation d'un analyseur X non-dispersif sur un microscope électronique en transmission
A. Technologie de l'analyse X non dispersive
B. Conditions expérimentales
VII.2.3. Optimisation des conditions d'implantation d'un analyseur X non-dispersif sur un microscope électronique
A. Nature du porte-échantillon
B. Distance échantillon-détecteur
VII.2.4. Détermination des variations de concentration entre la matrice grenat et les zones de germination en analyse X non dispersive

VII.3. Analyse dispersive sur lame mince en microscopie électronique 114

VII.3.1. Caractéristiques de cette méthode
VII.3.2. Expériences
VII.3.3. Résultats
VII.3.4. Comparaison avec les résultats obtenus par analyse X non dispersive

VII.4. Rôle du gadolinium dans le processus de germination hétérogène de la magnétite dans une matrice grenat 117

VII.5. Conclusions 119

CHAPITRE VIII : STRUCTURE IONIQUE DES ZONES DE GERMINATION

VIII.1. Processus ionique de germination de la magnétite à grande distance 120

VIII.2. Périodicité du réarrangement des ions Fe 122

VIII.3. Géométrie d'ensemble du réarrangement des ions Fe au voisinage des plans (110) de cote $\frac{n}{2}d_{110}$ 122

VIII.4. Structure ionique des zones de germination 125

VIII.5. Relation entre les différentes zones de germination 130

VIII.6. Germination de la magnétite 130

VIII.7. Réseau réciproque des zones de germination 131

VIII.8. Conclusion 133

CHAPITRE IX : INFLUENCE DU GADOLINIUM SUR LA MICROSTRUCTURE DU GRENAT

IX.1. Mode de germination de la magnétite dans le Y.I.G. substitué en gadolinium. 134

IX.1.1. Expériences

IX.1.2. Résultats

IX.2. Mode de germination de la magnétite dans les Y.I.G. substitués 137

IX.3. Contrôle du mode de germination de la magnétite dans les grenats (Y.I.G.) substitués 137

IX.4. Microstructure du grenat de fer et d'yttrium substitué 138

IX.4.1. Conditions d'obtention d'une microstructure à grains fins

IX.4.2. Conséquences sur les propriétés magnétiques

CONCLUSION 140

ANNEXE A — Diagrammes de phases complémentaires — 142

ANNEXE B — Déplacements des ions Fe

I. Identification des directions de déplacement — 151

II. Mesure des modules — 154

a) position spatiale des vecteurs de déplacement des ions Fe.

b) projection des vecteurs de déplacement des ions Fe sur les plans de réarrangement.

c) module des vecteurs de déplacement des ions Fe.

ANNEXE C — Influence du réarrangement ionique des ions Fe^{3+} sur la configuration des plans de la maille grenat

1) déplacement $\frac{a}{16}$ <132> — 160

2) déplacement $\frac{a}{8}$ <110> — 162

3) déplacement $\frac{a}{8}$ <010> — 162

4) déplacement $\frac{a}{16}$ <112> — 162

a) plan de réarrangement (111)

b) plan de réarrangement (201)

5) plans de réarrangement — 164

BIBLIOGRAPHIE — 167

/ SOMMAIRE /

Le Chapitre premier : aborde différents aspects des transformations de phase dans les matériaux "moins communs" ou non métalliques,en introduction à cette thèse.

Le Chapitre II : décrit la structure des grenats de fer et d'yttrium substitués en liaison avec leurs propriétés magnétiques et établit un diagramme de phase pseudo-binaire pour ces grenats.

Le Chapitre III : indique les méthodes d'élaboration des grenats et de préparation des échantillons pour l'observation ou l'analyse métallographique.

Le Chapitre IV : décrit les observations métallographiques basées essentiellement sur la microscopie optique, électronique et sur l'analyse X qui ont permis de mettre en évidence deux modes de germination de la magnétite dans le Y.I.G. substitué : germination homogène et hétérogène. Le mode de germination hétérogène est particulièrement intéressant puisqu'il donne lieu à un phénomène prémonitoire. Une prétransformation, amorce d'une germination, correspondant à la création de zones de germination, au coeur desquelles germe préférentiellement la magnétite, a été mise en évidence structuralement.

Le Chapitre V : établit, à partir d'une structure spatiale de grenat, un modèle ionique de germination hétérogène. Ce modèle aboutit à des lois géométriques relativement simples en ce qui concerne les ions Fe et suppose que les ions O^{--} se réarrangent par shuffle.

Le Chapitre VI : analyse le modèle ionique de germination en microscopie et microdiffraction électronique. L'adaptation de la méthode du Cristal Oscillant à la microdiffraction électronique a permis d'identifier les déplacements ioniques des ions Fe envisagés dans le modèle.

Le Chapitre VII : met en évidence le rôle du gadolinium dans le processus de germination hétérogène au moyen de microprofils de concentration submicronique réalisés par analyse X en microscopie électronique en transmission.

Le Chapitre VIII : applique le modèle de réarrangement ionique à l'ensemble de la zone de germination et établit une structure pour cette zone.

Le Chapitre IX : montre l'influence du gadolinium sur le mode de germination de la magnétite dans un grenat(Y.I.G.), sur la microstructure et sur les propriétés magnétiques de ce grenat.

/ CHAPITRE PREMIER /

INTRODUCTION : TRANSFORMATIONS DE PHASE DANS LES MATERIAUX "MOINS COMMUNS".

Au cours des dernières années, l'étude des transformations de phase s'est étendue à de nombreux matériaux métalliques "moins communs" ou non métalliques tels que les oxydes, les polymères, les lanthanides et les actinides. Les recherches ont conduit à la découverte de propriétés nouvelles remarquables telles que l'effet de mémoire dans les alliages du type Ti Ni;et du point de vue fondamental, elles permettent de comparer les processus de transformation dans ces matériaux et dans des métaux et alliages classiques. Parmi les phénomènes les plus intéressants que l'on peut ainsi analyser nous citerons les processus de prétransformation, de germination,de mise en ordre et de shuffle atomique ou ionique.

Ces différents phénomènes sont plus complexes dans le cas des matériaux "moins communs". Ils sont cependant de même nature ; c'est ce que nous nous proposons d'expliciter dans ce premier chapitre d'introduction. Nous montrerons ainsi comment cette étude se relie aux différents thèmes abordés et peut étayer des hypothèses récentes que nous rappellerons.

I.1. Transformation martensitique

Les transformations de type martensitique sont communes aux métaux alliages et oxydes. En particulier les oxydes du type perovskite ABO_3 qui présentent de nombreux exemples de cette transformation[1] sont particulièrement remarquables. En effet, les déplacements ioniques lors de la transformation conduisent dans ce cas à la formation de dipôles anion-cation ce qui confère à ces matériaux des propriétés ferroélectriques, antiferroélectriques ou ferriélectriques. Ainsi dans le cas du titanate de baryum $BaTiO_3$, par exemple, on constate que la formation de dipôles provient de la forte distorsion de l'octaèdre de coordination TiO_6[2] lors du changement de phase cubique → tétragonale (Fig.I.1).

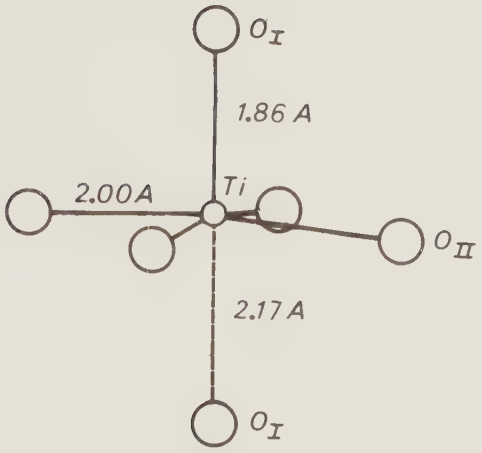


Figure I.1 Distorsion de l'octaèdre de coordination TiO_6

Avec ces matériaux on a réussi, ce qui n'a pu être le cas pour les métaux, à corréler ces transitions de phase aux effets dynamiques de réseau [3].

I.1.1. Interprétation dynamique de la transformation

La théorie de Cochran [4] envisage le bilan des forces coulombiennes à grande distance et des interactions à courte distance. A la température de transition de phase, la fréquence du mode optique de vibration du réseau et notamment celles des ondes transversales (T.O.) tend vers zéro. Un tel mode dont l'amplitude s'atténue est appelé mode mou. La condensation de ce mode mou à la fréquence zéro pour un vecteur d'onde nul entraîne une distorsion statique du réseau qui est responsable de la transition de phase ferroélectrique.

Ainsi, dans le cas du titanate de strontium $SrTiO_3$, la transition de phase cubique → tétragonale correspond à la rotation des octaèdres de coordination TiO_6 entourant chaque ion Ti, autour d'un axe [100] [5] (Fig.I.2.).

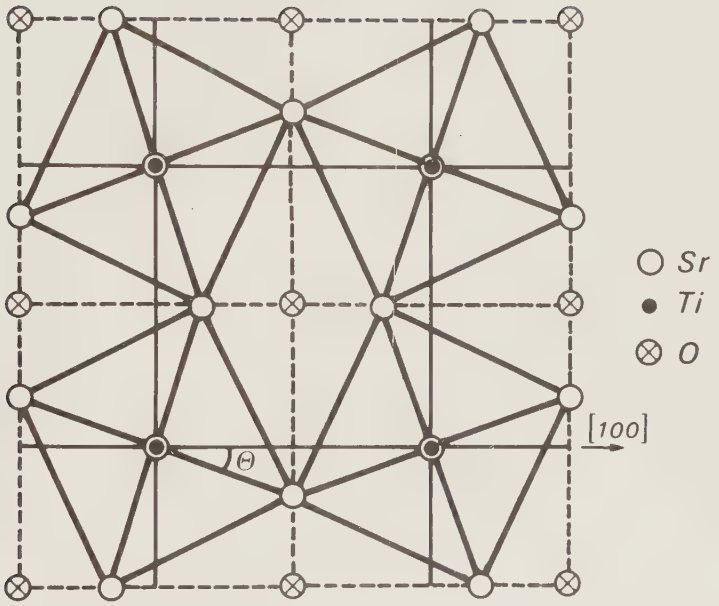


Figure I . 2 $SrTiO_3$: position des ions O^{--} dans la structure tétragonale

La diffusion inélastique des neutrons montre que ce déplacement correspond à un mode simple de vibration des phonons [6]. La transition de phase est due à la condensation de ce mode.

I.1.2. Germination de la martensite

Cependant le problème de la germination de la phase martensitique n'est toujours pas résolu. On a d'abord essayé d'appliquer à la phase martensitique la théorie de la germination homogène. On trouve d'après Burke [7] que les dimensions du germe critique (Fig.I.3) :

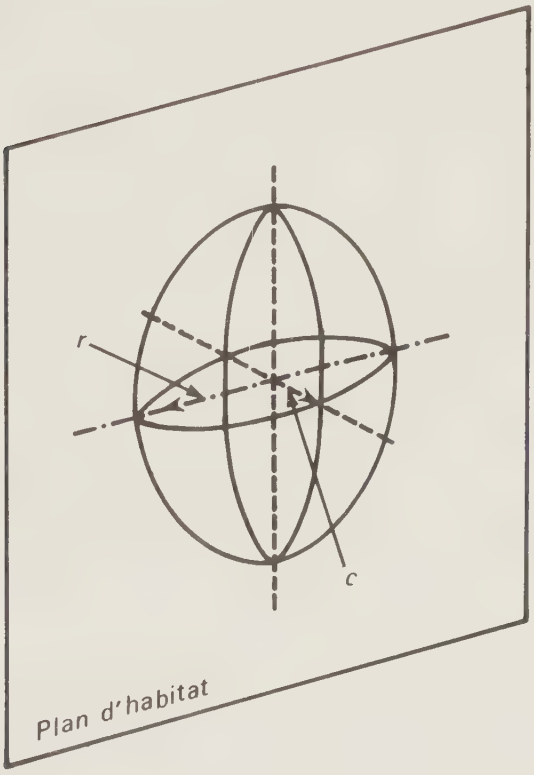


Figure I.3 Germe de martensite

sont pour un germe en forme d'ellipsoïde de révolution :

$$r_c = \frac{4 A \gamma}{(\Delta G_v)^2} \qquad \text{et} \qquad C_c = \frac{-2\gamma}{\Delta G_v}$$

L'énergie d'activation W pour la formation du germe critique s'écrira :

$$W = \frac{32}{3} \pi \frac{A^2 \gamma^3}{\Delta G_v^4}$$

Avec A énergie de contrainte élastique constante

γ énergie interfaciale

ΔG_v variation d'énergie libre par unité de volume de martensite.

Le pouvoir de germination s'écrit :

$$I = N \nu e^{\frac{-W}{Kt}}$$

avec N nombre de sites possibles pour la germination et ν fréquence de vibration des atomes.

Cohen [8] a montré sur les alliages Fe-Ni que les chances d'apparition d'un tel germe par activation thermique sont négligeables. En effet la barrière de germination à la température correspondant à la formation de la martensite (M_s) devrait être 3×10^5 fois plus élevée que kT.

L'application de la théorie classique de la germination hétérogène, où l'on considère que M_s est la température à laquelle la force motrice est suffisante pour surmonter la barrière d'énergie du site le plus efficace, ne donne pas davantage de résultats satisfaisants.

Pour surmonter ces difficultés on a supposé que la martensite pourrait germer à partir d'embryons préformés ou gelés [9] qui deviendraient critiques à une température un peu plus basse. Toutefois, il n'existe pas de base physique pour justifier cette théorie et de tels embryons n'ont pas encore été observés en microscopie électronique [10].

I.2 Réarrangements atomiques

Si une transformation martensitique a lieu entre deux structures dont les mailles primitives ont un nombre d'atomes différents, le mécanisme de Bain [II] qui prévoit une déformation homogène avec compression de la maille suivant l'axe c et extension suivant l'axe a , ne peut décrire le mouvement que d'une partie des atomes. Pour obtenir la structure finale, les autres atomes devront se déplacer d'une manière inhomogène c'est-à-dire que chaque atome se déplace suivant un vecteur spécifique qui lui permet de s'adapter à la nouvelle configuration : de tels réarrangements sont appelés shuffle [I2]. La figure I.4 [I3] montre un exemple de réarrangement combiné avec shuffle dans la transformation martensitique de l'alliage Au-Cd 47,5 % [I4]. La moitié des atomes (atomes situés au sommet de la maille) se déplace d'une manière homogène, l'autre moitié (atomes au centre des bases) se réarrange par shuffle.

Dans les cas les plus compliqués, la grande majorité des atomes se réarrange par shuffle et le mécanisme de Bain n'intéresse que peu d'atomes. Ainsi dans le cas de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ de l'uranium 1 atome sur 30 seulement atteint sa position finale grâce au mécanisme de Bain [I5].

Bilby et Crocker [I6] ont étudié les mouvements de shuffle atomique en liaison avec le mécanisme de maclage. Il est utile ici de rappeler leur conclusion :

I/ Le cisaillement de maclage doit être petit,
2/ Le mécanisme de shuffle doit être simple,
3/ L'amplitude du shuffle doit être petite
4/ Les mouvements de shuffle doivent être parallèles plutôt que perpendiculaires à la direction de maclage.

Les deux premières conditions renseignent sur le mode de maclage et son conjugué. Les deux autres conditions permettent d'opter préférentiellement entre le mode ou son conjugué.

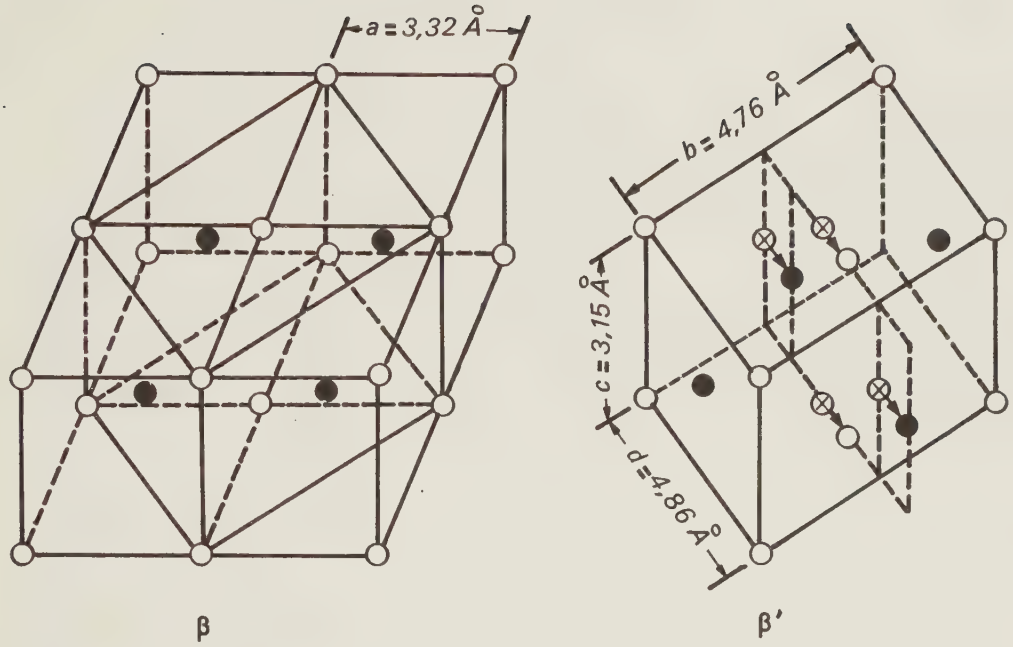


Figure I . 4 *Transformation martensitique* $\beta \longrightarrow \beta'$ *de l'alliage* $Au_{50}\ Cd_{47,5}$

I.3 Transformation de phase $\beta \rightarrow \omega$

Il est intéressant de comparer la formation de la phase ω dans les alliages à base de titane d'hafnium ou de zirconium [17] à la transformation martensitique. En effet, ces deux transformations sont réversibles et s'effectuent par cisaillement sans diffusion. De plus, ces deux transformations s'interprètent en termes de vibration du réseau [18].

Contrairement à la phase martensitique, la phase ω est équiaxe. Dans le cas de la martensite les déplacements atomiques sont homogènes, par contre dans le cas de la phase ω seuls certains atomes se déplacent La Figure I.5a montre que lors de la transformation $\beta \rightarrow \omega$ un plan (111) sur 3 reste invariant tandis que les deux plans (111) intermédiaires se fondent l'un dans l'autre. La Figure I.5.b montre que cette transition peut s'obtenir par le passage d'une onde élastique longitudinale de direction [111] dont les noeuds se situeront sur les plans (111) invariants.

I.4 Transformation prémartensitique

De nombreuses transformations martensitiques sont précédées par des effets prémonitoires [19]. Un des effets prémonitoires le plus courant est l'affaiblissement de certaines constantes élastiques telles que le paramètre de cisaillement ou le coefficient d'anisotropie. On a observé de tels effets sur les alliages Au-Cd [20] et In - Tl [21]. Ces effets ont été interprétés comme une instabilité dynamique du réseau qui correspond à certains modes de vibration de ce réseau [22]. On a pu observer ces modes par diffraction de neutrons, d'électrons ou de rayons X.

Ainsi dans l'alliage Ti Ni l'effet prémonitoire a pu être mis en évidence par mesure de la résistivité, du module élastique, par analyse des effets thermiques et par diffraction [23].

D'après Sandrock [23] le mécanisme de prétransformation pourrait se résumer de la manière suivante :

I/ En dessous de 300°C, le réseau commence à donner des signes d'instabilité mécanique, qui entraînent une oscillation des rangées atomiques $<111>$ (intensité diffuse des plans atomiques $\{111\}$ dans le réseau réciproque.

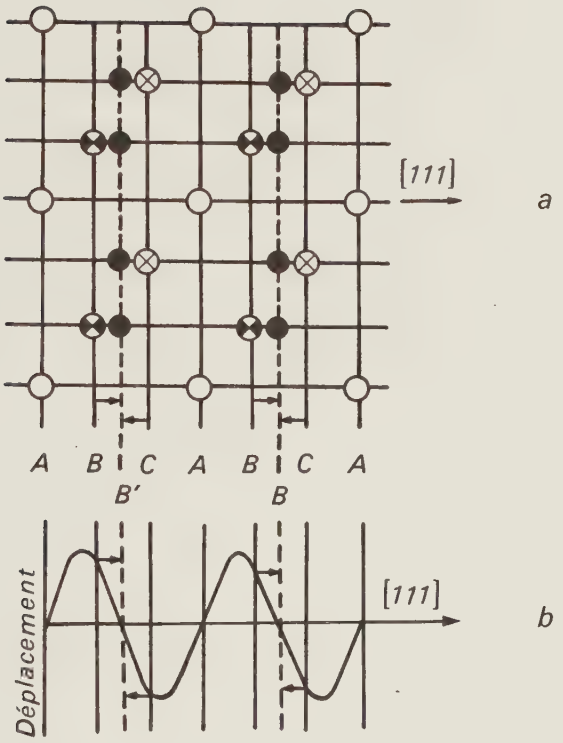


Figure I . 5 Transformation $\beta \rightarrow \omega$

a) empilement des plans (111) vus de bout

- ● *atomes dans le plan de la figure*
- ⊗ *atomes au dessus du plan de la figure*
- ⊗ *atomes en dessous du plan de la figure*

b) interprétation dynamique de la transformation au moyen d'une onde longitudinale <111>

2/ A partir de 30°C au dessus de la température de formation de la martensite (M_s), les déplacements suivant les rangées atomiques <111> se coordonnent en ondes planes, ce qui correspond à des maxima discrets dans le réseau réciproque.

3/ Quand on atteint M_s, les déplacements réversibles prémartensitiques atteignent une valeur critique qui donne lieu à une transformation irréversible avec déformation statique.

Sandrock et ass. ont interprété ces phénomènes comme étant dus à un affaiblissement des constantes élastiques. Néanmoins ils n'expliquent pas pourquoi on observe des mouvements atomiques au dessus de la température de M_s. D'après Hehemann [5] ces déplacements correspondraient à des mouvements de shuffle prémartensitique.

I.5. Conclusion

Les différentes transformations décrites présentent de grandes analogies. Elles peuvent toutes s'interpréter en termes de modes de vibrations du réseau. Le mécanisme de shuffle sera fréquent pour les transformations de phase portant sur des mailles contenant un grand nombre d'atomes. Les phénomènes de prétransformation devraient être fréquents, notamment dans les oxydes, pour lesquels la complexité de la structure est telle que de faibles déplacements atomiques peuvent bouleverser la symétrie du réseau. Un mécanisme de prétransformation qui permet d'obtenir une symétrie plus favorable à une germination sera donc fortement probable. Les phénomènes de prétransformation utiliseront très largement le mécanisme de shuffle car ils correspondent à de très faibles modifications du réseau, qui concourent à la création de sites préférentiels sur lesquels la germination d'une nouvelle phase sera énergétiquement plus favorable. Bien que ces phénomènes se traduisent parfois par des variations de propriétés physiques facilement décelables, il n'a pas encore été possible de les mettre en évidence structuralement par le fait même qu'ils ne correspondent qu'à de faibles contraintes internes.

Il nous a donc paru opportun d'apporter notre contribution à ces recherches étant donné leur importance théorique fondamentale et l'intérêt que présente la compréhension de ces phénomènes dans le vaste domaine des applications de ces matériaux.

Nous nous sommes donc proposés, dans notre thèse, d'analyser un mécanisme de germination de phase dans un oxyde du type grenat, qui, du fait de la complexité de sa structure, a des chances de présenter des mécanismes de shuffle et peut donner lieu à un phénomène prémonitoire de prétransformation.

/ CHAPITRE II /

GENERALITES

II.1. Structure du grenat de fer et d'yttrium substitué

II.1.1. Structure du grenat de fer et d'yttrium

Nous rappellerons brièvement la structure du grenat d'yttrium et de fer (Y.I.G.) afin de pouvoir introduire la structure du grenat substitué.

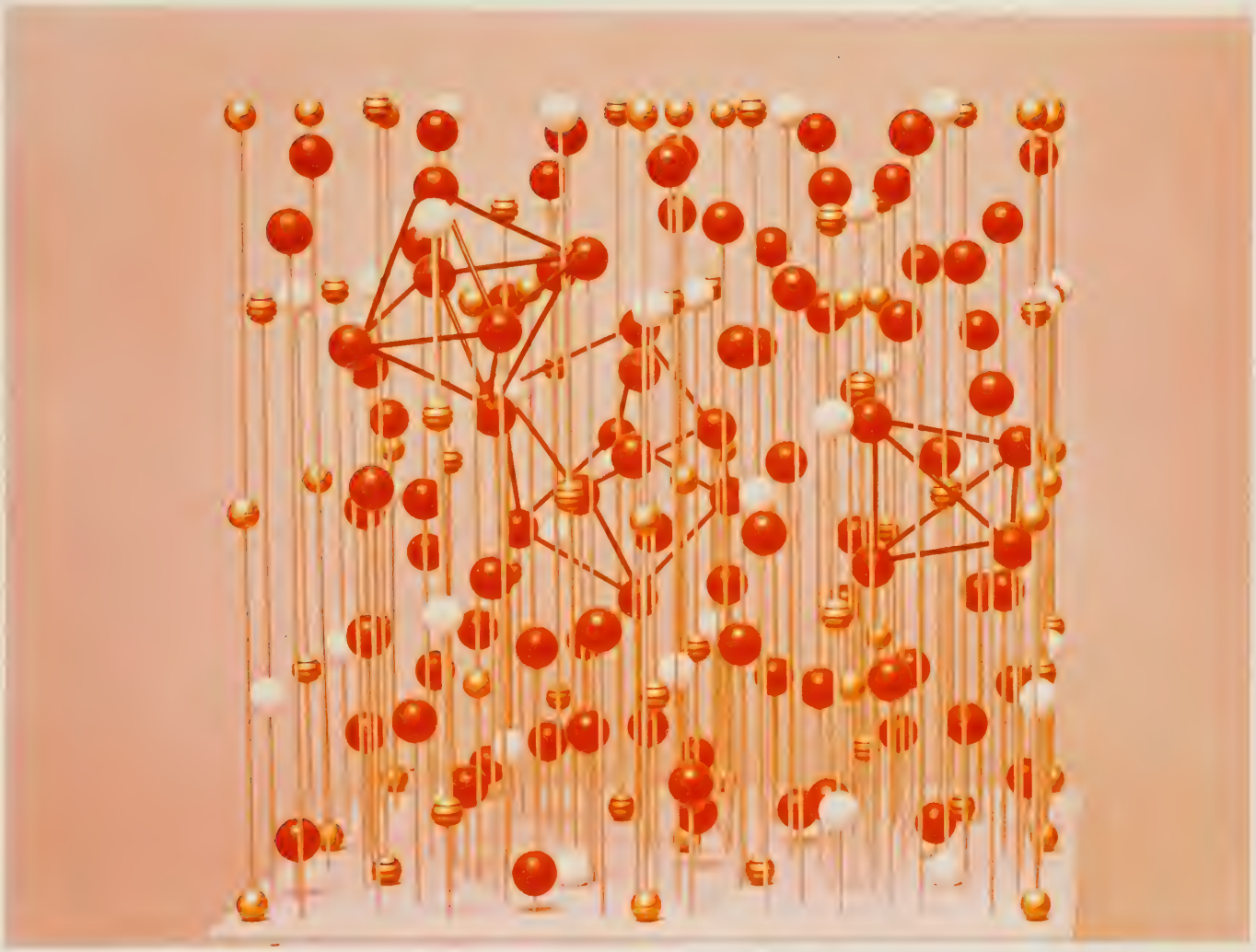
Le modèle spatial de la figure II.1 montre la structure ionique du grenat. Les ions oxygène O^{--} en position générale sont figurés en rouge. Les autres ions sont en position particulière. Les ions terre rare Y^{3+} sont figurés en blanc. Les ions fer Fe^{3+} se répartissent entre les sites tétraédriques (boules dorées, striées) et octaédriques (boules dorées). Pour chaque type d'ions métalliques nous avons figuré un site d'insertion en matérialisant le polyèdre de coordination constitué par les ions O^{--} premiers voisins (sites tétraédrique, octaédrique et dodécaédrique).

La maille élémentaire du grenat contient quatre groupements 5 Fe_2O_3, 3 Y_2O_3 soit 160 ions. C'est une maille cubique centrée et centrosymétrique. Son groupe de recouvrement Ia3d est très complexe, toutefois la symétrie qui est très élevée requiert une structure assez simple. Les 96 ions O^{--} occupent les sites 96 h dépendant de trois paramètres x, y, z, avec x = -0,34 - y = 0,71 - z = 1,85 -

Les 24 ions Y^{3+} occupent les sites dodécaédriques 24 C. Les 40 ions Fe^{3+} se répartissent entre les 24 sites tétraèdriques 24d et les 16 sites octaèdriques 16a.

Les positions 0,0,0, et 1/2, 1/2, 1/2 sont équivalentes. Pour définir les différentes positions des 2 n ions, O^{--} , Y^{3+} et Fe^{3+}, il suffira de connaître la position de n ions et d'effectuer les translations $\pm$ 1/2, $\pm$ 1/2, $\pm$ 1/2 -

Les coordonnées des différents sites sont données dans le tableau II.1.



boules rouges : ions O^{--}

boules blanches : ions Y^{3+} (site dodecaédrique c)

boules dorées :

- striées : ions Fe^{3+} (site tétraédrique d)
- unies : ions Fe^{3+} (site octaédrique a)

les 3 sites a, c et d ont été matérialisés

Fig. II.1 : Modèle spatial de
grenat de fer et d'yttrium (Y.I.G.)

Tableau II.1. Coordonnées des différents sites de la maille grenat

site h (ions O^{--})

x,y,z; $\frac{1}{2}+x,\frac{1}{2}-y,\bar{z}$; $\bar{x},\frac{1}{2}+y,\frac{1}{2}-z$; $\frac{1}{2}-x,\bar{y},\frac{1}{2}+z$;
z,x,y; $\frac{1}{2}+z,\frac{1}{2}-x,\bar{y}$; $\bar{z},\frac{1}{2}+x,\frac{1}{2}-y$; $\frac{1}{2}-z,\bar{x},\frac{1}{2}+y$;
y,z,x; $\frac{1}{2}+y,\frac{1}{2}-z,\bar{x}$; $\bar{y},\frac{1}{2}+z,\frac{1}{2}-x$; $\frac{1}{2}-y,\bar{z},\frac{1}{2}+x$;
$\bar{x},\bar{y},\bar{z}$; $\frac{1}{2}-x,\frac{1}{2}+y,z$; $x,\frac{1}{2}-y,\frac{1}{2}+z$; $\frac{1}{2}+x,y,\frac{1}{2}-z$;
$\bar{z},\bar{x},\bar{y}$; $\frac{1}{2}-z,\frac{1}{2}+x,y$; $z,\frac{1}{2}-x,\frac{1}{2}+y$; $\frac{1}{2}+z,x,\frac{1}{2}-y$;
$\bar{y},\bar{z},\bar{x}$; $\frac{1}{2}-y,\frac{1}{2}+z,x$; $y,\frac{1}{2}-z,\frac{1}{2}+x$; $\frac{1}{2}+y,z,\frac{1}{2}-x$;
$\frac{1}{4}+x,\frac{1}{4}+z,\frac{1}{4}+y$; $\frac{1}{4}+y,\frac{1}{4}+x,\frac{1}{4}+z$; $\frac{1}{4}+z,\frac{1}{4}+y,\frac{1}{4}+x$;
$\frac{3}{4}+x,\frac{1}{4}-z,\frac{3}{4}-y$; $\frac{3}{4}+y,\frac{1}{4}-x,\frac{3}{4}-z$; $\frac{3}{4}+z,\frac{1}{4}-y,\frac{3}{4}-x$;
$\frac{3}{4}-x,\frac{3}{4}+z,\frac{1}{4}-y$; $\frac{3}{4}-y,\frac{3}{4}+x,\frac{1}{4}-z$; $\frac{3}{4}-z,\frac{3}{4}+y,\frac{1}{4}-x$;
$\frac{1}{4}-x,\frac{3}{4}-z,\frac{3}{4}+y$; $\frac{1}{4}-y,\frac{3}{4}-x,\frac{3}{4}+z$; $\frac{1}{4}-z,\frac{3}{4}-y,\frac{3}{4}+x$;
$\frac{1}{4}-x,\frac{1}{4}-z,\frac{1}{4}-y$; $\frac{1}{4}-y,\frac{1}{4}-x,\frac{1}{4}-z$; $\frac{1}{4}-z,\frac{1}{4}-y,\frac{1}{4}-x$;
$\frac{3}{4}-x,\frac{1}{4}+z,\frac{3}{4}+y$; $\frac{3}{4}-y,\frac{1}{4}+x,\frac{3}{4}+z$; $\frac{3}{4}-z,\frac{1}{4}+y,\frac{3}{4}+x$;
$\frac{3}{4}+x,\frac{3}{4}-z,\frac{1}{4}+y$; $\frac{3}{4}+y,\frac{3}{4}-x,\frac{1}{4}+z$; $\frac{3}{4}+z,\frac{3}{4}-y,\frac{1}{4}+x$;
$\frac{1}{4}+x,\frac{3}{4}+z,\frac{3}{4}-y$; $\frac{1}{4}+y,\frac{3}{4}+x,\frac{3}{4}-z$; $\frac{1}{4}+z,\frac{3}{4}+y,\frac{3}{4}-x$.

site dodécaédrique c (ions Y^{3+})

$\frac{1}{8},0,\frac{1}{4}$; $\frac{1}{4},\frac{1}{8},0$; $0,\frac{1}{4},\frac{1}{8}$; $\frac{3}{8},0,\frac{3}{4}$; $\frac{3}{4},\frac{3}{8},0$; $0,\frac{3}{4},\frac{3}{8}$;
$\frac{5}{8},0,\frac{1}{4}$; $\frac{1}{4},\frac{5}{8},0$; $0,\frac{1}{4},\frac{5}{8}$; $\frac{7}{8},0,\frac{3}{4}$; $\frac{3}{4},\frac{7}{8},0$; $0,\frac{3}{4},\frac{7}{8}$.

site tetraédrique d (ions Fe^{3+})

$\frac{3}{8},0,\frac{1}{4}$; $\frac{1}{4},\frac{3}{8},0$; $0,\frac{1}{4},\frac{3}{8}$; $\frac{1}{8},0,\frac{3}{4}$; $\frac{3}{4},\frac{1}{8},0$; $0,\frac{3}{4},\frac{1}{8}$;
$\frac{7}{8},0,\frac{1}{4}$; $\frac{1}{4},\frac{7}{8},0$; $0,\frac{1}{4},\frac{7}{8}$; $\frac{5}{8},0,\frac{3}{4}$; $\frac{3}{4},\frac{5}{8},0$; $0,\frac{3}{4},\frac{5}{8}$.

site octaédrique a (ions Fe^{3+})

$0,0,0$; $0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$;
$\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}$; $\frac{1}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4}$; $\frac{3}{4},\frac{1}{4},\frac{3}{4}$; $\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{4}$.

La configuration des différents sites est la suivante :(cf. Fig.II.1)

- site dodécaédrique c : (ion Y^{3+})

Chaque ion Y^{3+} est entouré de 8 ions O^{2-}. Le polyèdre de coordination est très distordu car la distance interionique Y^{3+}-O^{2-} est de 2,37 Å pour 4 ions O^{2-} et de 2,43 Å pour les 4 autres ions O^{2-}. La symétrie de l'entourage de l'ion Y^{3+} est finalement orthorombique. On aboutit à un pseudo-cube de coordination matérialisé sur la Figure II.1.

- site octaédrique a : (ionFe^{3+})

L'ion Fe^{3+} est entouré de 6 ions O^{2-} situés à une distance Fe^{3+} -O^{2-}

$$Fe^{3+}\text{-}O^{2-} = 2{,}00 \text{ Å}$$

qui constituent un octaèdre de coordination un peu déformé.

- site tétraédrique d : (ion Fe^{3+})

Le tétraèdre de coordination est régulier. Les quatre ions O^{2-} sont situés à une distance Fe^{3+}- O^{2-} = 1,83 Å

Le tableau ci-dessous indique les distances interioniques pour les trois types d'ions :(2)

Tableau II.2 : distances inter-ioniques dans le grenat de fer et d'yttrium

Ion	Y^{3+}	Fe^{3+} (a)	Fe^{3+} (d)	O^{2-}
Y^{3+}	(4) 3,79	(4) 3,46	(6) 3,09 (2) 3,79 (4)	(8) 2,37 (4) 2,43 (4)
$Fe^{3+}_{(a)}$	(6) 3,46	(8) 5,35	(6) 3,46	(6) 2,00
$Fe^{3+}_{(d)}$	(6) 3,09 (2) 3,79 (4)	(4) 3,46	(4) 3,79	(4) 1,88
O^{2-}	(2) 2,37 2,43	(1) 2,00	(1) 1,88	(9) 2,68 (2) 2,81 2,87 2,96 2,99 (2) 3,16 (2)

II.1.2. Structure du grenat de fer et d'yttrium substitué

On peut substituer à l'ion Y^{3+} tout ion terre rare pourvu que son rayon ionique soit inférieur à 1,15 Å. C'est le cas de l'ion Gd^{3+} (r = 1,11 Å). On obtient une structure isomorphe du Y I G [3].

L'autre élément de substitution que nous avons utilisé : Al^{3+} (r = 0,51 Å) se comporte comme l'ion Fe^{3+} (substitution en site tétraédrique ou octaédrique). On obtient à nouveau une structure isomorphe du Y I G.

II.2. Propriétés magnétiques des grenats de fer et d'yttrium substitués

II.2.1. Propriétés générales

En hyperfréquence, la plupart des propriétés des grenats sont liées à la position des différents ions dans la maille cristalline.

a) l'aimantation des grenats, caractérisée par le terme $4\pi M_s$, s'explique d'une part par la forte interaction antiferromagnétique entre les ions Fe^{3+} des sites octaédriques et tétraédriques et d'autre part par le couplage beaucoup plus faible entre les ions Y^{3+} et les ions Fe^{3+} des sites tétraédriques. D'après Néel [4], à partir de la somme algébrique de ces différents moments magnétiques on obtient le moment magnétique du grenat.

b) les températures de Curie sont déterminées essentiellement par les interactions des ions Fe^{3+}.

c) la largeur de raie ΔH dépend notamment de l'ion occupant le site dodécaédrique.

d) le tenseur gyromagnétique g dépend à la fois des ions des différents sites.

II.2.2. Influence des substitutions

L'ion Gd^{3+} possède sept électrons non appariés. Il aura donc conformément à la théorie de Néel, un moment magnétique de 32 magnétons de

Bohr à 0°K. Toutefois la relaxation du moment, en fonction de la température, est bien plus rapide que pour Fe^{3+}. La figure II.2, (d'après Harrison)[5] donne les variations des termes $4\pi M_s$, ΔH et g en fonction de la teneur du grenat en gadolinium.

L'ion Al^{3+}, qui a un moment magnétique nul, diminue l'aimantation du grenat. Il diminue de même la température de Curie par suite de la réduction du nombre des interactions Fe^{3+} - Fe^{3+} (Fig. II.3) [5].

Les grenats substitués du type

$$3\ [\ (1{,}00 - y)\ Y_2O_3,\ y\ Gd_2O_3\ ]\quad 5\ [\ (1{,}00 - x)\ Fe_2O_3,\ xAl_2O_3\ ]$$

avec $y \leqslant 0{,}2$ et $x \leqslant 0{,}04$

correspondront ainsi à des aimantations et des largeurs de raie moyennes.

Nota : Nous avons spécialement considéré le grenat de composition initiale

$$3\ [\ 0{,}8\ Y_2O_3,\ 0{,}2\ Gd_2O_3\ ]\qquad 5\ [\ 0{,}92\ Fe_2O_3,\ 0{,}08\ Al_2O_3\ ]$$

parce qu'il présentait simultanément des caractéristiques magnétiques et cristallographiques particulièrement intéressantes.

Nous serons amenés, en cours d'expérience à faire varier essentiellement la teneur en gadolinium afin de mettre en évidence le rôle spécifique de cet élément.

II. 3. Diagramme d'équilibre $(Fe, Al)_2O_3$ - $(Y,Gd)_2O_3$

L'étude d'une transformation de phase dans une matrice donnée implique une bonne connaissance du diagramme de phases de cette matrice. Nous nous sommes donc proposés, à partir des diagrammes des Figures II.4 à II.8, correspondant aux différents éléments constitutifs du grenat substitué de réaliser une coupe pseudo-binaire du diagramme : $(Fe,Al)_2O_3$ - $(Y,Gd)_2O_3$ (l'annexe A contient les autres diagrammes de phases relatifs à ce composé non mentionnés dans ce §).

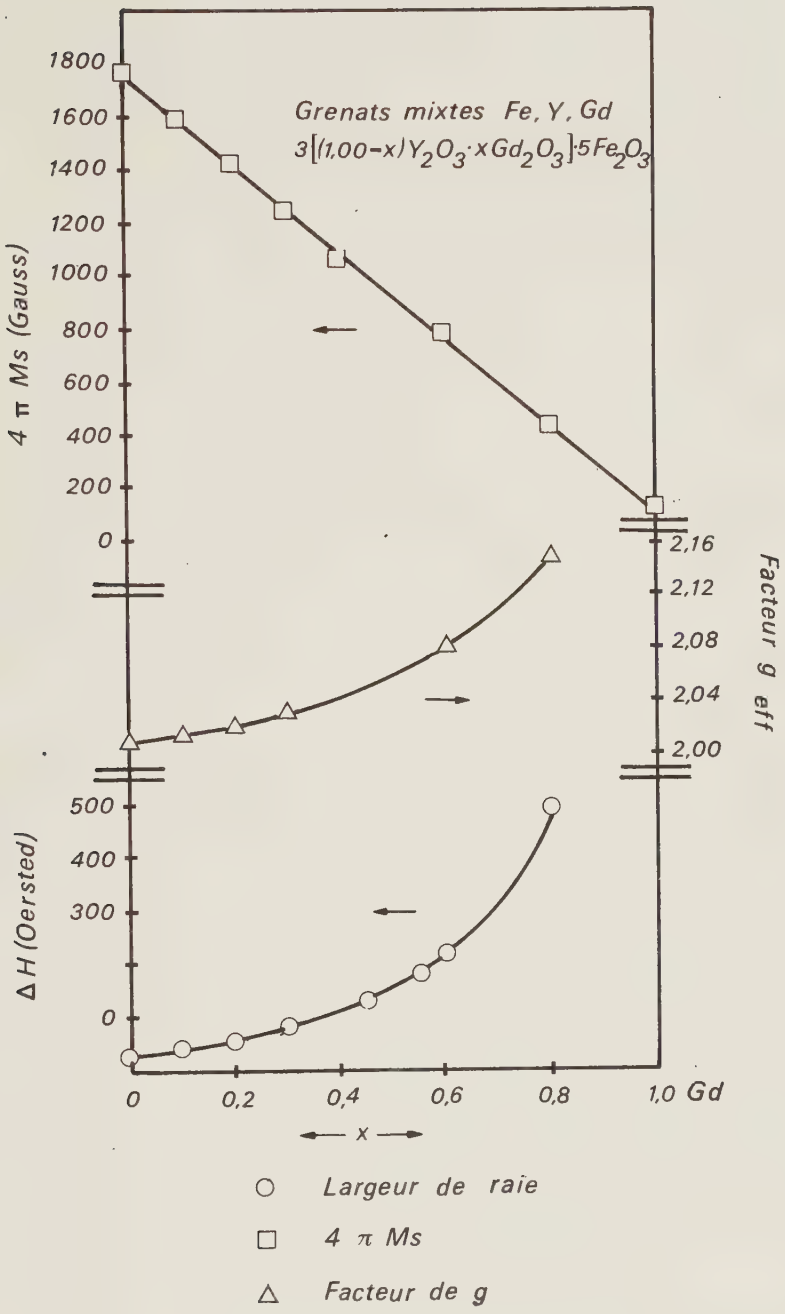


Figure II.2 Variation des propriétes magnétiques du grenat mixte de fer, d'yttrium et de gadolinium en fonction de la teneur en gadolinium

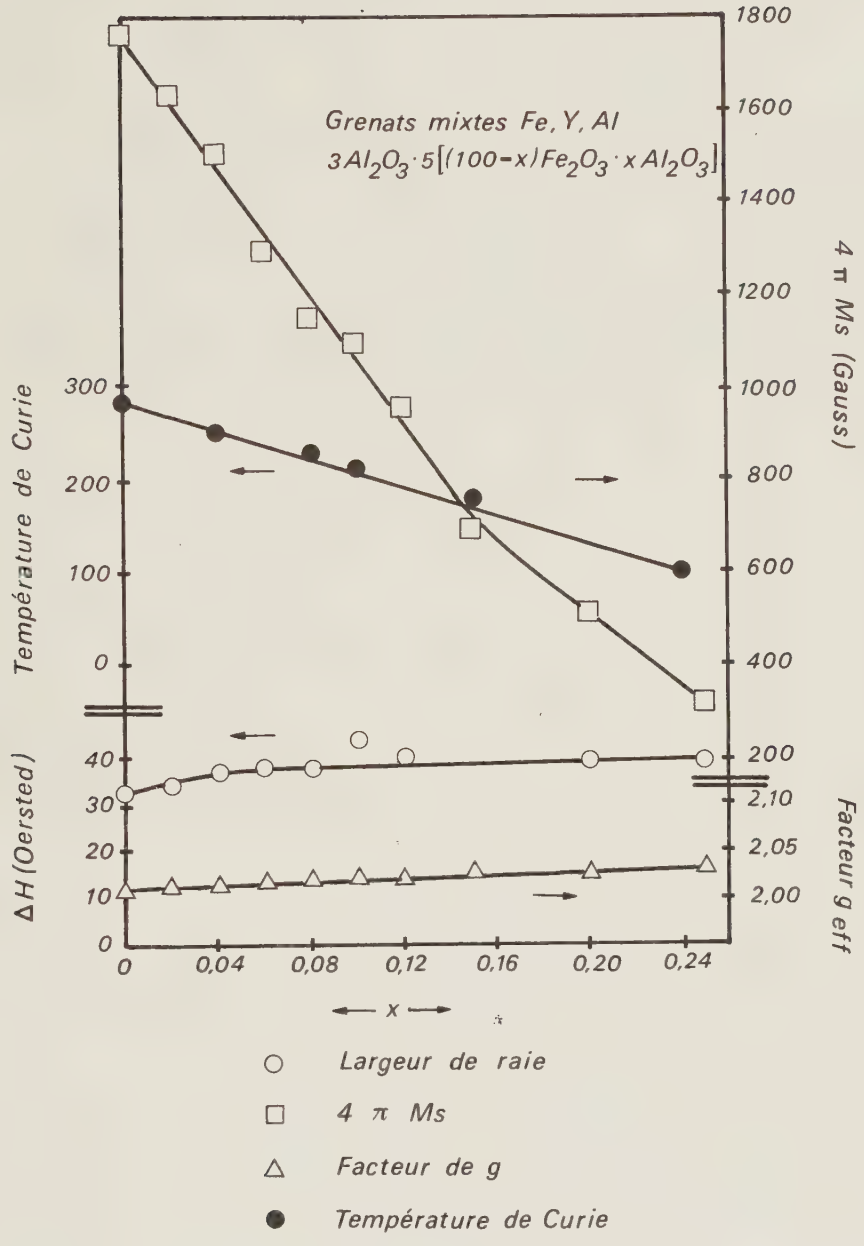


Figure II.3 Variation des propriétés magnétiques du grenat mixte de fer, d'aluminium et d'yttrium en fonction de la teneur en aluminium

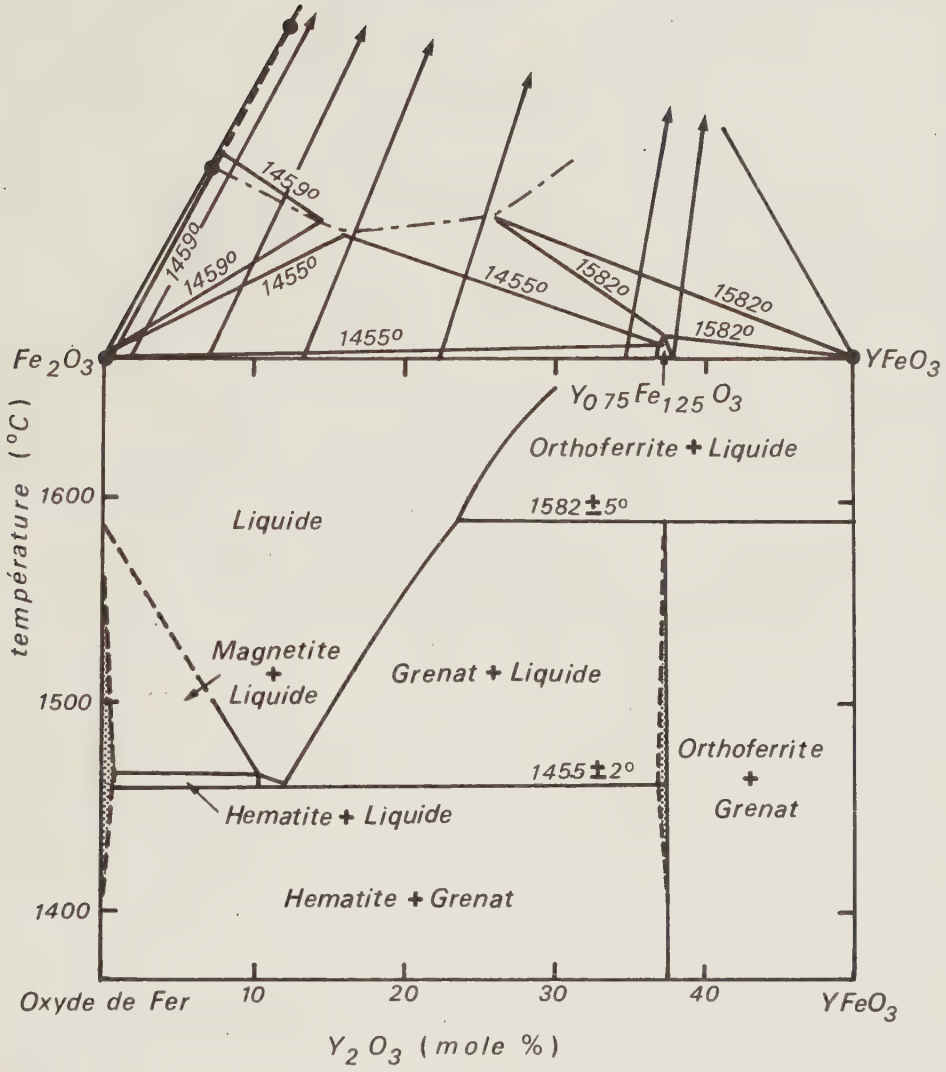
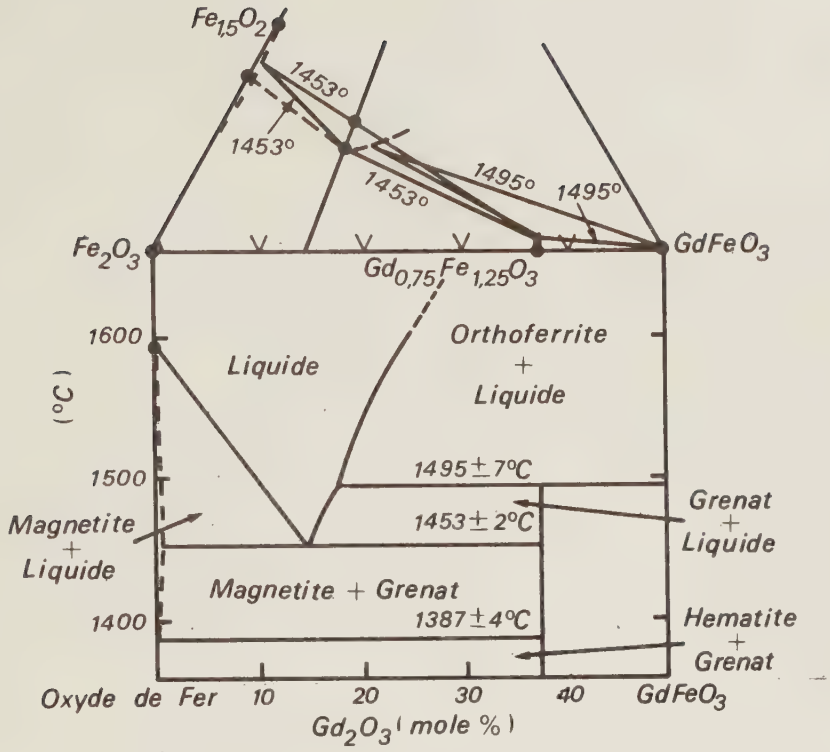


Figure II . 4 Diagramme Fe_2O_3-FeO-$YFeO_3$ dans l'oxygène



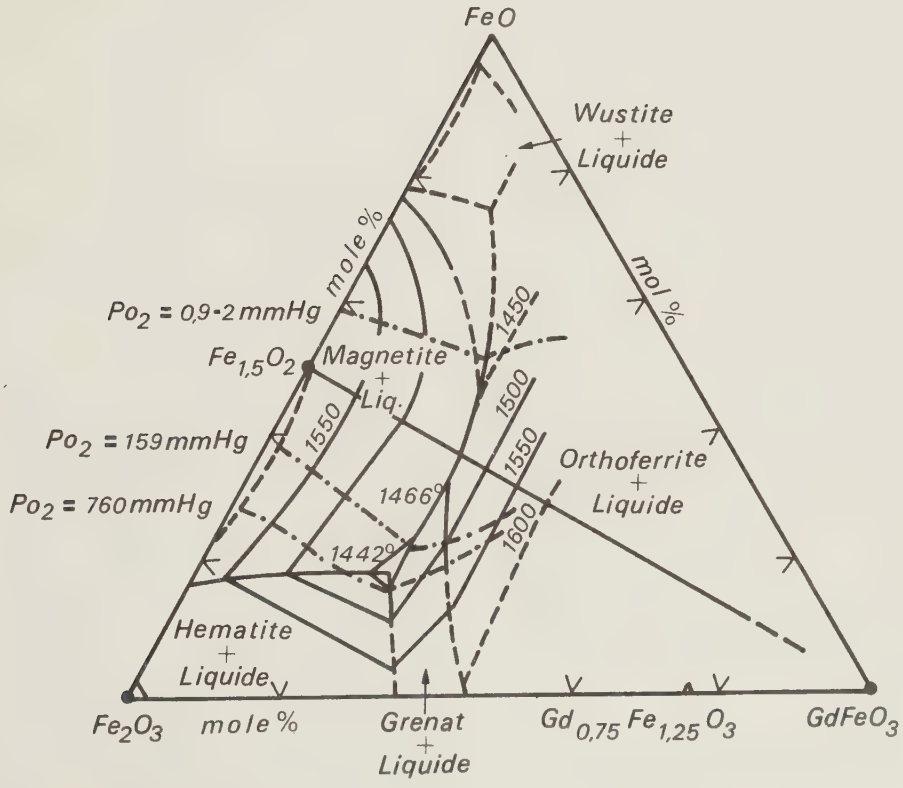
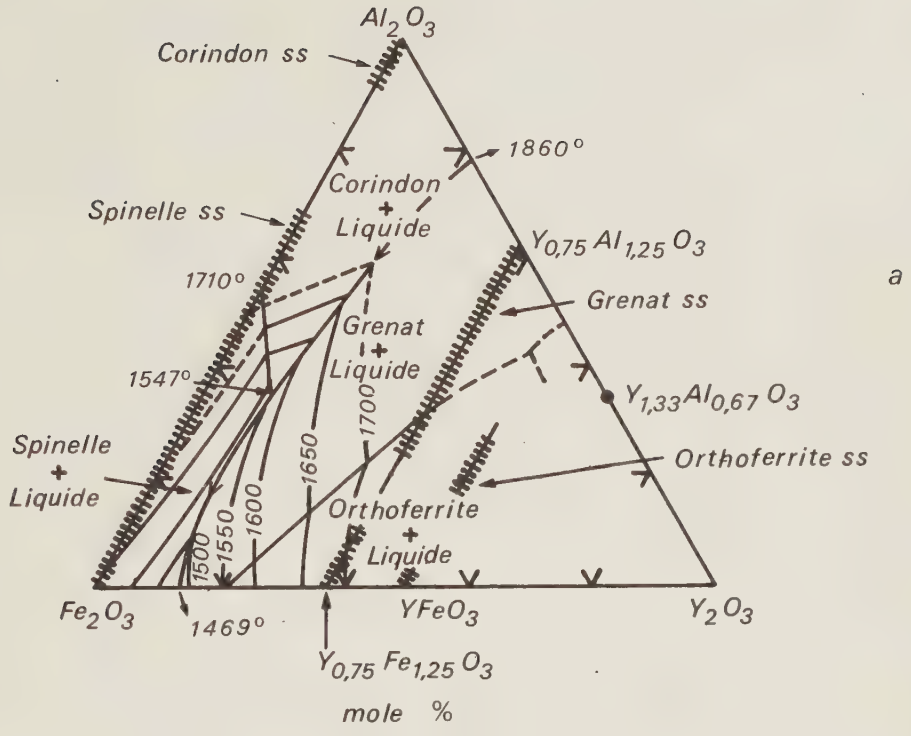


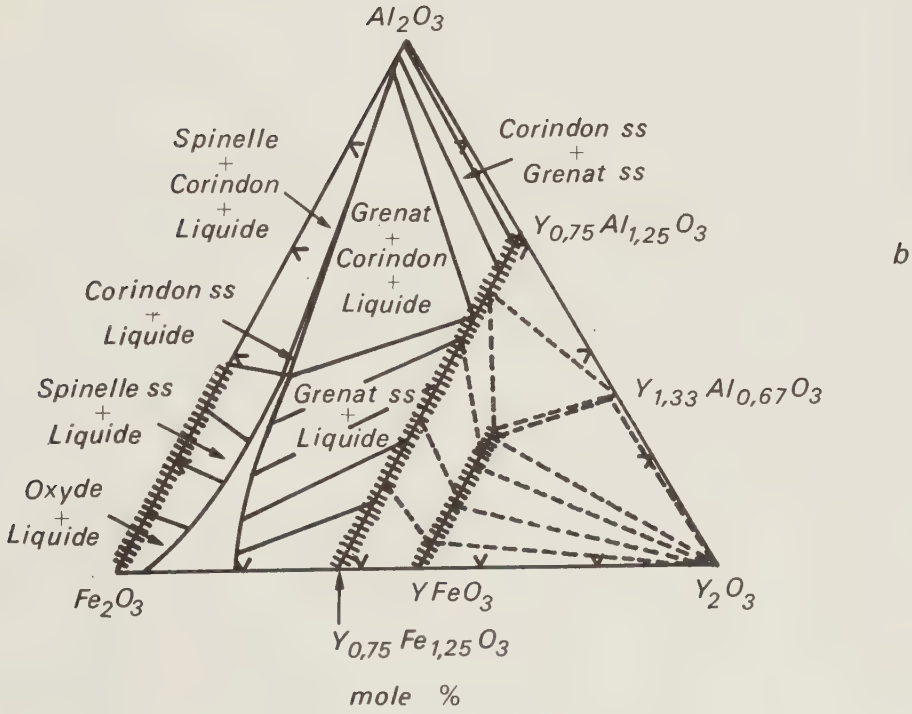
Figure II . 5 Diagramme Fe_2O_3-FeO-$GdFeO_3$

a) dans l'air

b) projection isotherme



a

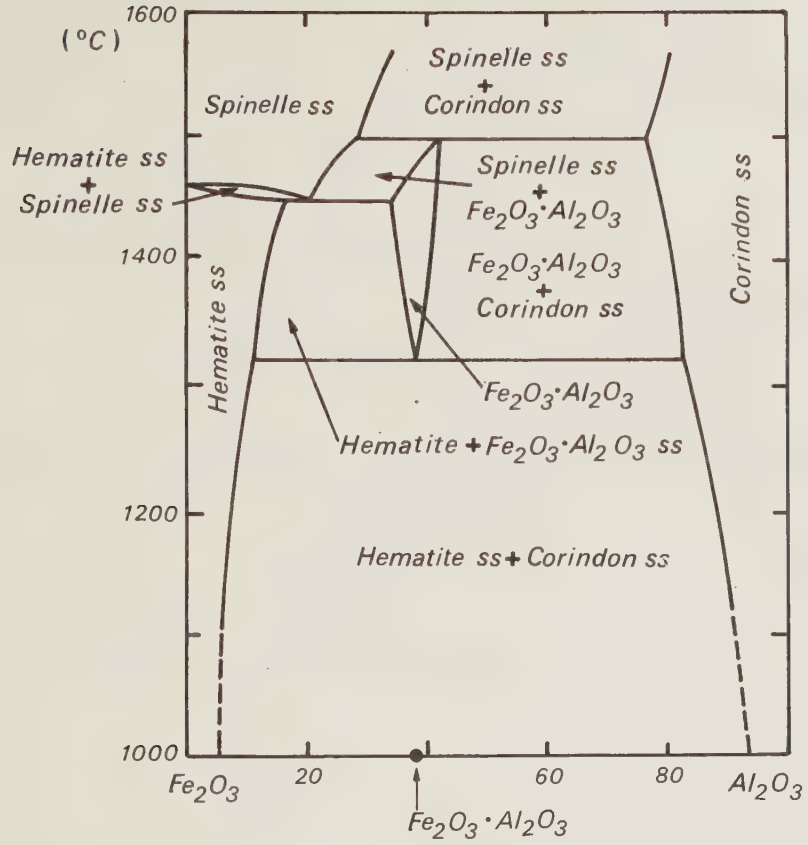


b

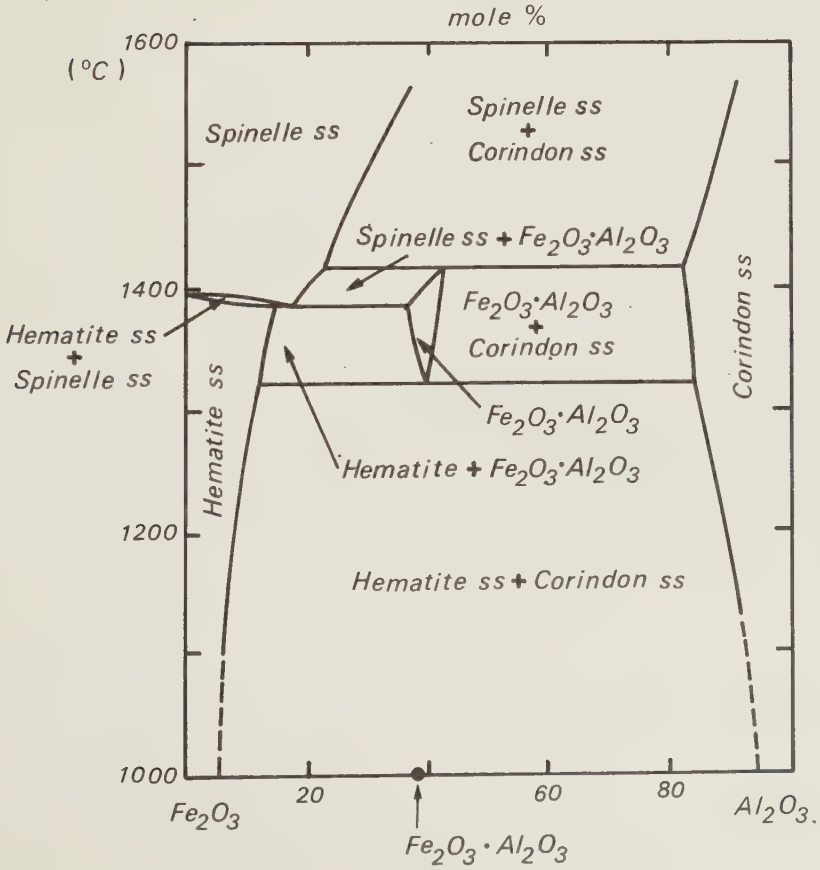
Figure II . 6 Diagramme Y_2O_3-Fe_2O_3-FeO-Al_2O_3

a) dans l'air

b) dans l'air à 1550 °C



a

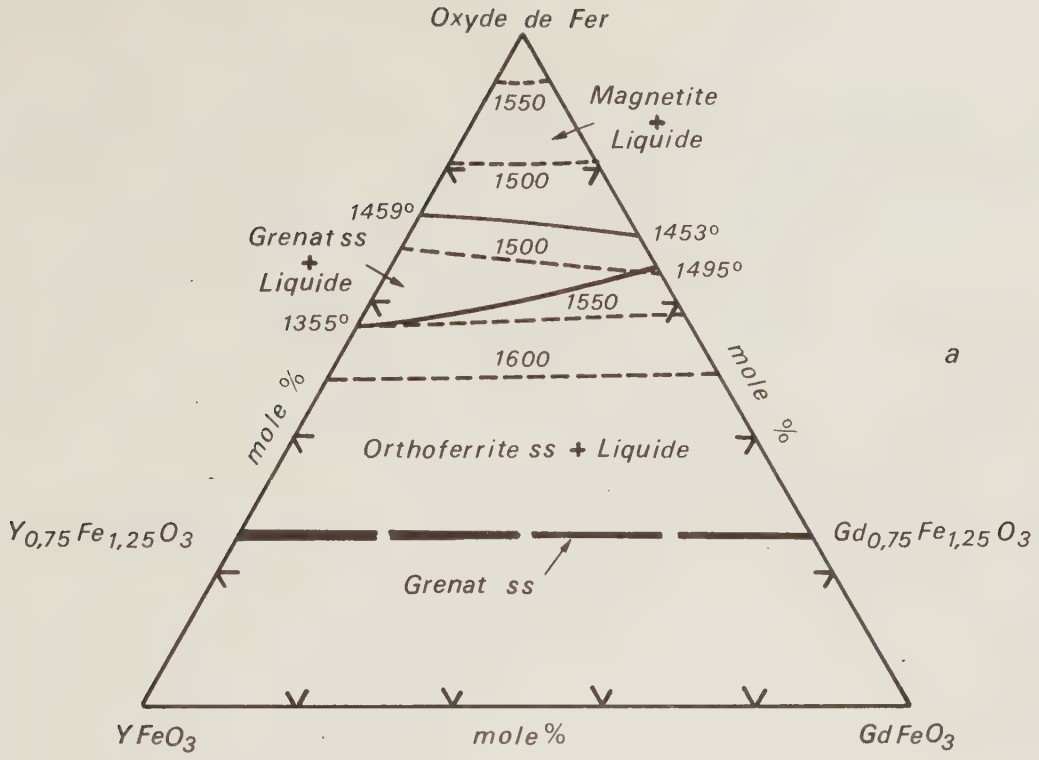


b

Figure II . 7 Diagramme Fe_2O_3 - Al_2O_3

a) dans l'oxygène

b) dans l'air



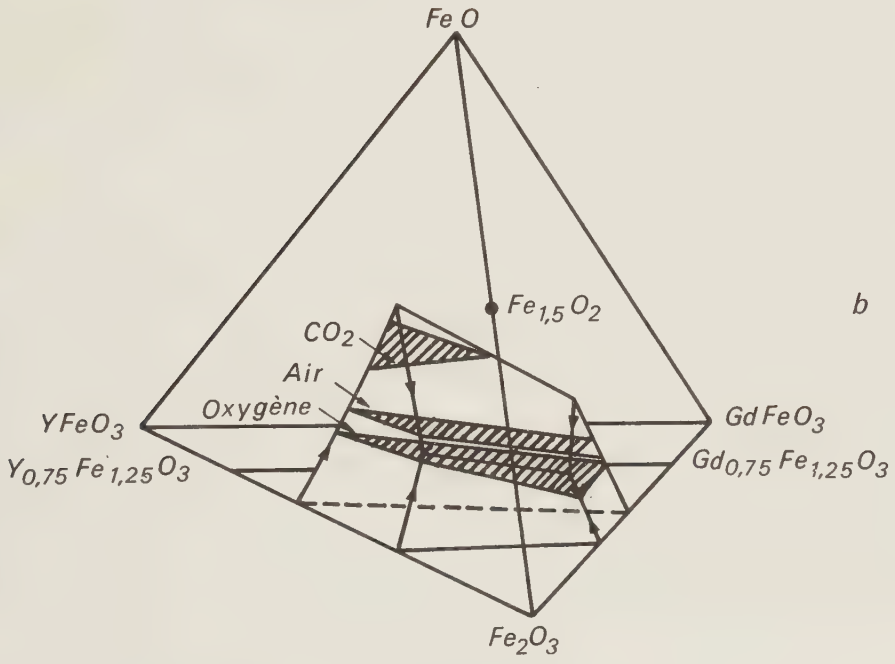


Figure II . 8 Diagramme Y-Gd-Fe-O

a) projection isobare dans l'air

b) représentation quaternaire

les traitements thermiques étant effectués essentiellement sous atmosphère d'oxygène nous partirons du diagramme Fe_2O_3-FeO - $YFeO_3$ en atmosphère d'oxygène (Fig. II.4) [6]. Nous examinerons les modifications que peuvent entraîner les substitutions du gadolinium à l'yttrium et de l'aluminium au fer sur les températures du palier eutectique et péritectique, de la transformation hématite-magnétite et sur la largeur du domaine grenat.

II.3.1 Modification du palier eutectique et péritectique

La température du palier eutectique θ_E et péritectique θ_P du grenat de fer et de gadolinium, en atmosphère d'oxygène, s'obtient à partir de l'isobare Po_2 = 760 mm Hg du diagramme ternaire Fe_2O_3 - FeO - Gd Fe_2O_3 [7] (Fig. II.5). Ces températures seront peu différentes de 1450°C (θ_E) et 1520°C (θ_P). Le palier eutectique du grenat sera donc peu modifié par substitution du gadolinium à l'yttrium. Par contre le palier péritectique baissera sensiblement en température.

Dans le cas de l'aluminium, le diagramme ternaire Y_2O_3- Fe_2O_3 - Al_2O_3 dans l'air (Fig. II.6) [8] montre que les températures de palier eutectique et péritectique seront sensiblement augmentées par substitution de l'aluminium au fer.

II.3.2. Modification de la température de transformation hématite-magnétite.

La Figure II.5 montre que la température du palier de limite de phase hématite-magnétite pour le diagramme ternaire Fe_2O_3 - FeO - Gd FeO_3 sera voisine de 1480° en atmosphère d'oxygène. Elle est donc très sensiblement augmentée par rapport au diagramme Fe_2O_3 - FeO-$YFeO_3$. La Figure II.7 [9] montre que quand on ajoute quelques moles % d'Al_2O_3 la limite de phase Fe_2O_3 - Fe_3O_4 n'est que très légèrement abaisséeen température.

II.3.3. Largeur du domaine grenat

La limite du domaine grenat,côté oxyde de fer (en pointillé sur la Fig.II.4) est mal connue au niveau du palier eutectique. Néanmoins la Figure II.8a [7] montre que le domaine grenat rétrécit lentement et continûment quand

on substitue le gadolinium à l'yttrium. D'après les travaux de Van Hook le domaine grenat ne devrait pas varier appréciablement quand on substitue quelques moles % d'Al_2O_3 à Fe_2O_3. Nous pourrons donc admettre que la largeur du domaine grenat n'est guère modifiée si le taux de substitution molaire d'Al_2O_3 à Fe_2O_3 est $\leqslant 10$ % et celui de Gd_2O_3 à $Y_2O_3 \leqslant 25$ %.

II.3.4. Construction du diagramme

Les remarques précédentes nous permettent de construire le diagramme de phase binaire relatif aux solutions solides pseudo-binaires :

$$(1 - x)\ Fe_2O_3 + x\ Al_2O_3 \quad \text{et} \quad (1-y)\ Y_2O_3 + y\ Gd_2O_3$$

avec $x \leqslant 0,1$ et $y \leqslant 0,25$

Le diagramme de la Figure II.9 a été établi pour les valeurs

$$x = 0,08 \quad \text{et} \quad y = 0,22$$

qui correspondent à la composition type de notre étude.

Pour déterminer les températures des paliers de transformation correspondant à cette composition, nous supposerons, en première approximation, que la variation de température $\Delta\theta$ du palier est proportionnelle au taux de substitution de l'yttrium par le gadolinium ou du fer par l'aluminium.

II.3.4.A. Limite de phase magnétite-hématite

On peut admettre que la variation de la température du palier ne dépendra que du taux de substitution de l'yttrium par le gadolinium : ce taux sera $\frac{8}{37,5}$ pour le grenat type (cf. Chap.IV).

De la comparaison de la Fig. II.4 et de la Fig.II.5 (cf. II.3.2.), nous en déduisons la température θ_T de la limite de phase pour le grenat type, soit :

$$\Delta\theta_T = \frac{(1480 - 1459) \times 8}{37,5} = +4°C \text{ et } \theta_T = 1463°C$$

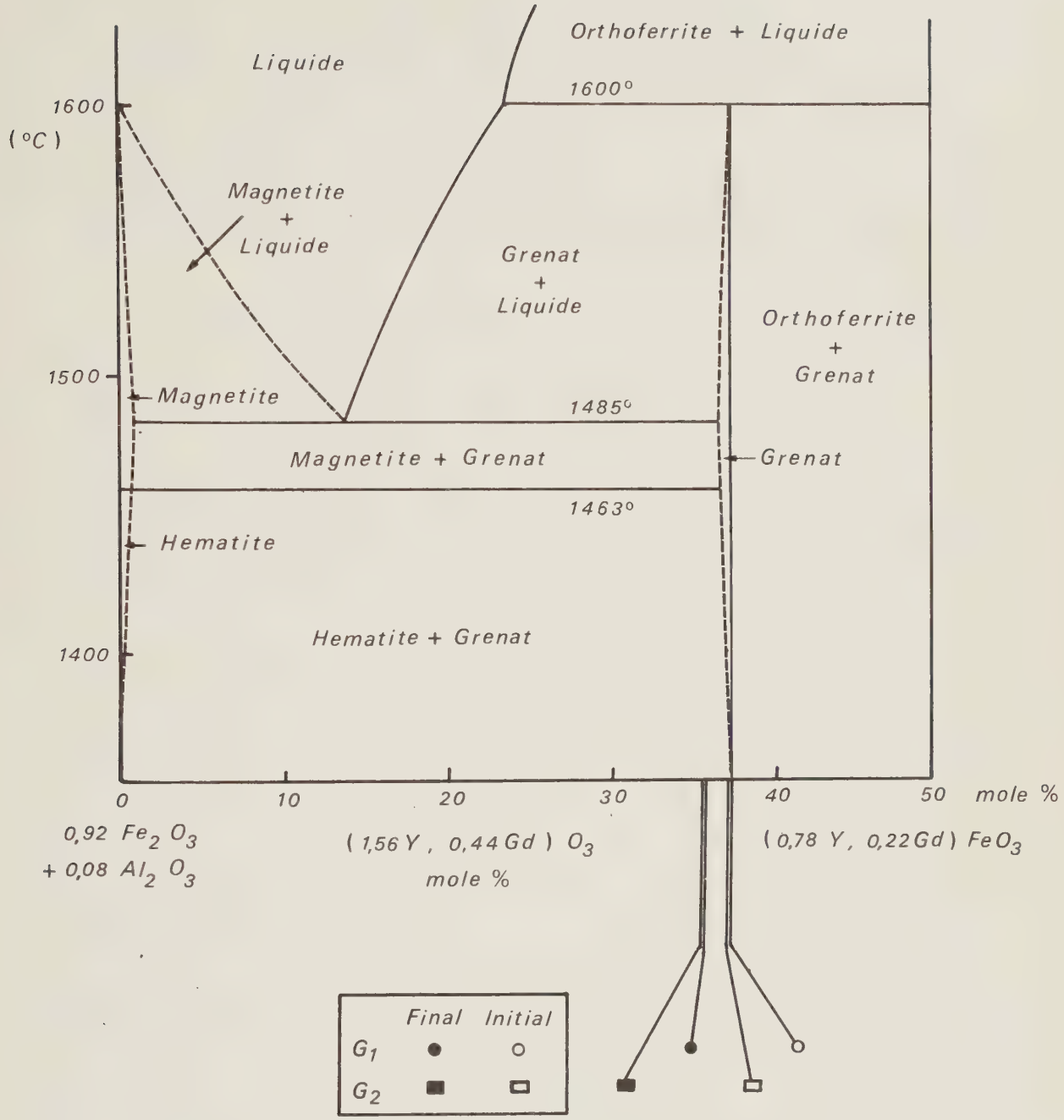


Figure II . 9 Diagramme $(Fe, Al)_2O_3$ - $(Y, Gd)_2O_3$ dans l'oxygène

II.3.4.B. Température du palier eutectique

Le taux de substitution de l'aluminium au fer $\frac{5}{62,5}$

entraîne une augmentation de température $\Delta\theta_E$ peu différente de :

$$\Delta\theta_E^{Al} = \frac{400 \times 5}{62,5} = +32°$$

La variation de température dûe au gadolinium sera :

$$\Delta\theta_E^{Gd} \simeq \frac{5 \times 8}{37,5} = -1°C$$

Finalement on obtient $\Delta\theta_E = 30°C$ et $\theta_E \simeq 1485°C$

II.3.4.C. Température du palier péritectique

De même nous admettrons que la variation $\Delta\theta_P$ du palier péritectique sera telle que :

$$\Delta\theta_P^{Al} = \frac{400 \times 5}{62,5} = 32°C$$

et

$$\Delta\theta_P^{Gd} = \frac{60 \times 8}{37,5} = -13°C$$

soit finalement

$$\Delta\theta_P \simeq +20° \quad \text{et} \quad \theta_P = 1600°C$$

On pourra ainsi tracer le diagramme d'équilibre (Fig.II.9.)

$$0,92\ Fe_2O_3 + 0,08\ Al_2O_3 - 0,78\ Y_2O_3 + 0,22\ Gd_2O_3$$

Ce diagramme est approximatif et ne donne pas les températures exactes de transformation de phase, il permet toutefois de se faire une assez bonne idée de la répartition des phases en fonction de la température et de la concentration. On observe que ce diagramme se distingue nettement de celui du Y.I.G. puisqu'il apparaît dans ce cas un domaine magnétite + grenat. A partir de ce diagramme, il sera possible de se fixer, avec une assez bonne approximation, les températures de recuit.

/ CHAPITRE III /

ELABORATION DES MATERIAUX

III.1. Traitements mécaniques et thermiques

Lorsque l'on étudie un matériau céramique, il importe de bien définir les conditions d'élaboration car elles sont déterminantes en ce qui concerne les différentes propriétés que l'on veut conférer à ce matériau.

Nous sommes donc amenés à décrire avec précision les différentes étapes de préparation des échantillons.

III.1.1. Traitements préliminaires

III.1.1.A. Brassage-Broyage

Nous sommes partis de poudres d'oxydes très purs, composés de fines particules conformément au tableau III.1.

Tableau III.1. Caractéristiques des oxydes de base

Oxyde	Fe_2O_3	Y_2O_3	Gd_2O_3	Al_2O_3
pureté	98 à 99,5	99,99	99,99	99,995
finesse des particules	I/IOμ	50 à 70 % de 1 à 2μ 20 % de 2 à 3μ 5 à IO % de 3 à 4μ		65 % < 1μ 89 % < 2μ IOO % < 3μ

Sur ces différentes poudres nous avons effectué un brassage-broyage de deux heures dans l'alcool, avec un broyeur à rouleaux en acier spécial, conçu pour donner une reprise en fer suffisamment réduite.(1)

III.1.1.B. Traitement de formation (préfrittage)

Afin d'obtenir un matériau final dense et homogène, nous avons d'abord fait subir à ces mélanges de poudres une calcination à 1.235°C pendant 10 heures sous atmosphère d'oxygène.

Nous nous sommes limités à ces conditions de température et de durée car elles constituent un seuil au delà duquel le taux de frittage devient trop important et le matériau extrêmement dur, ce qui entraînerait une trop forte reprise en fer lors du rebroyage.

III.1.1.C. Rebroyage

La poudre préfrittée a ensuite été rebroyée deux heures dans l'alcool et dans les mêmes conditions que précédemment. Le rebroyage entraîne une reprise totale en fer assez importante(1,8 % en poids).

III.1.1.D. Matriçage

Cette poudre a été ensuite comprimée axialement, sous forme de petits cylindres (Ø = 7 mm, h = 8 mm) et sous une pression de 7 t./cm^2.

III.I.2 - Recuit -

III.I.2.A. Description du four 1.600°C muni d'un dispositif de trempe :

L'élaboration de grenat mixte de fer, d'yttrium et de gadolinium nécessite des températures élevées (1.500°C). D'autre part, l'analyse du mode de germination d'une seconde phase dans ces grenats requiert la réalisation de trempe rapide. Pour concilier ces deux impératifs, nous avons utilisé un four à résistor de tungstène, sur lequel nous avons adapté un dispositif magnétique de fixation des échantillons, qui permet d'effectuer des trempes en chute libre.

La figure III.1 décrit ce dispositif. Les échantillons sont placés dans deux cages de platine suspendues par un fil de platine solidaire d'une tête en acier qui est maintenue par un aimant sur l'axe du four. Il suffira de dévisser le bouchon inférieur du four et de soulever l'aimant pour obtenir une trempe rapide (trempe à l'eau).

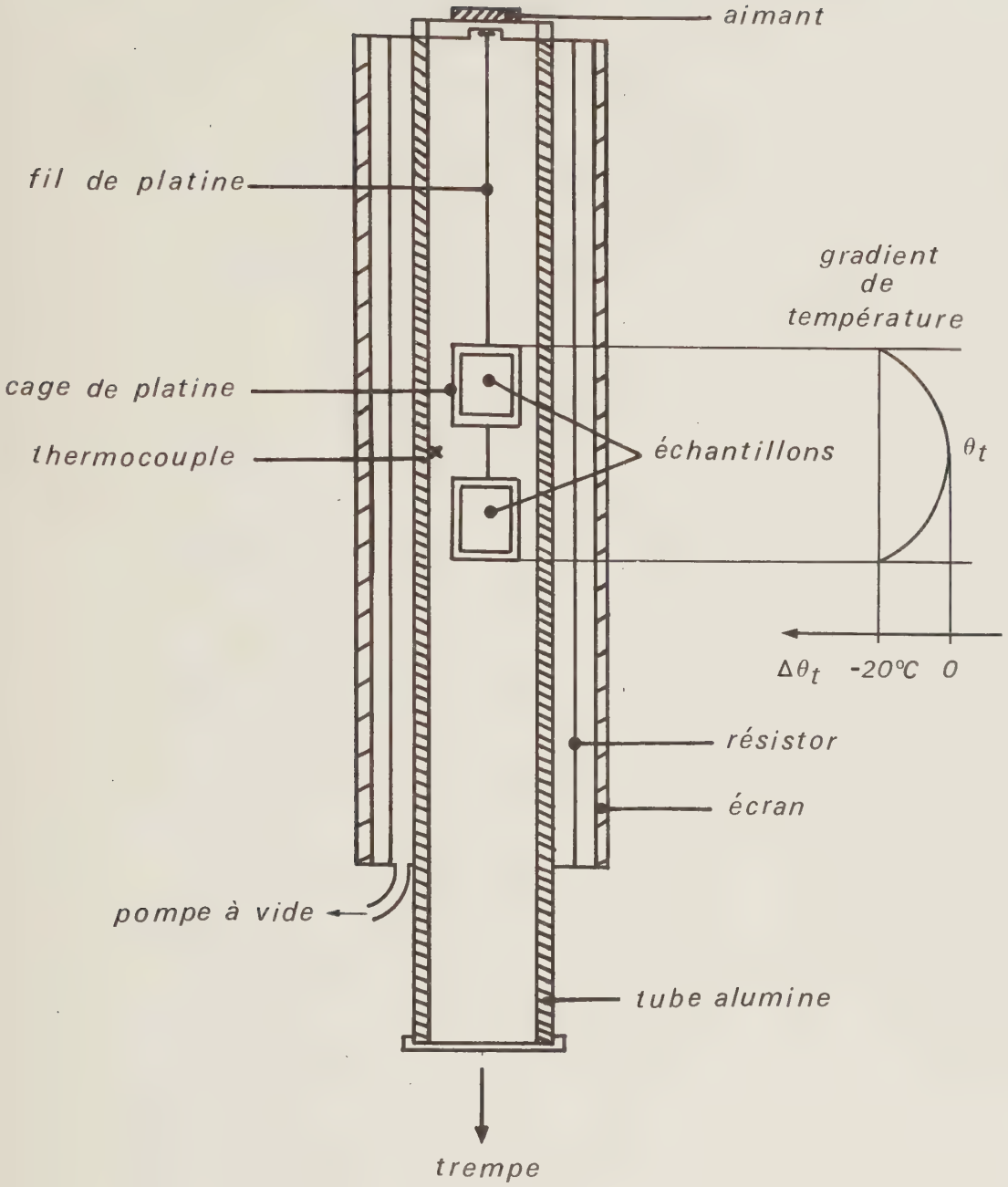


Figure III.1 Schéma du four 1600°C à trempe rapide

Cette disposition des échantillons permet de disposer d'un gradient thermique d'une vingtaine de degrés, (Fig.III.1) sur chacun des échantillons. Dans ces conditions, à partir de l'observation d'une coupe micrographique latérale, il sera possible, en se référant au diagramme de phases de la Figure II.9, de suivre l'évolution de la composition des échantillons (nature et % des phases) en fonction de la température.

III.1.2.B. Traitements thermiques

A partir du diagramme II,9 nous avons choisi les conditions de traitement thermique. Nous avons fait varier les différents paramètres : atmosphère, température et durée du palier, vitesse de refroidissement. Le tableau III.2 indique les différents types de traitements réalisés.

Tableau III.2 : Types de traitements thermiques réalisés

Types de traitements	Atmosphère	palier		Refroidissement
		température maximum	durée	
1	air	1480°C	24 h	300°/h
2	O_2	1480°C	24 h	300°/h
3	O_2	1480°C	7 h	300°/h
4	O_2	1490°C	7 h	trempe à l'eau
5	O_2	1490°C	7 h	300°/h → 1450°C + trempe
6	O_2	1490°C	12 h 30	300°/h → 1450°C + trempe

III.2. Préparation des échantillons en vue de l'observation en microscopie optique et électronique.

III.2.1. Préparation pour la microscopie optique

En vue de l'examen en microscopie optique les cylindres obtenus ont été polis sur les deux faces et suivant une surface latérale parallèle

à l'axe afin de pouvoir suivre les variations en composition et en structure (nature, nombre et proportion des phases, taille des grains) de ces échantillons.

L'état de surface poli au diamant B a été obtenu après polissage papier et vitro-polissage de longue durée (2 à 3 jours) à l'alumine 24 heures.

Les joints de grains ont été révélés par attaque à l'acide chlorydrique bouillant (pendant quelques minutes).

III.2.2. Préparation des lames minces pour observation en microscopie électronique

Cette préparation se divise en trois étapes : usinage, préamincissement mécanique, amincissement ionique.

III.2.2.C. Usinage

Les cylindres obtenus après recuit et trempe (Ø = 6 mm, hauteur = 8 mm) sont ensuite redécoupés en cylindre de diamètre Ø = 2,3 ou 3 mm, en utilisant des forets couronnes qui permettent l'arrosage interne de la surface de coupe. Les échantillons trempés sont d'une extrême fragilité, aussi le temps d'usinage doit être long car il est indispensable d'opérer par micropasses (100 µ)

Ces cylindres sont ensuite tronçonnés, sous jet d'eau, avec une scie rotative à lame circulaire diamantée. Il est nécessaire d'adapter soigneusement la vitesse de coupe au matériau. Le temps de coupe sera là aussi assez long. On réalise ainsi des coupes transversales sur toute la hauteur de l'échantillon. Avec une lame de scie de 500 µ nous avons usiné au maximum six coupes par cylindre (Fig.III.2).

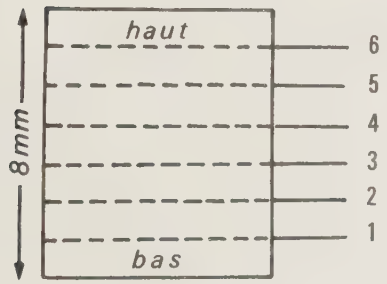


Figure III.2 Emplacement des coupes transversales

En raison de leur fragilité et afin de ne pas écrouir le coeur de l'échantillon, nos pastilles avaient toujours une épaisseur supérieure à 200 µ . Il existe maintenant des scies à fil qui occasionnent un écrouissage très réduit et qui autorisent l'usinage de pastilles de 50 µ d'épaisseur.

III.2.2.B. Préamincissement mécanique

Les pastilles sont préamincies jusqu'à 40 µ par polissage mécanique. Ce préamincissement s'effectue avec un plot de polissage (Fig.III.3)

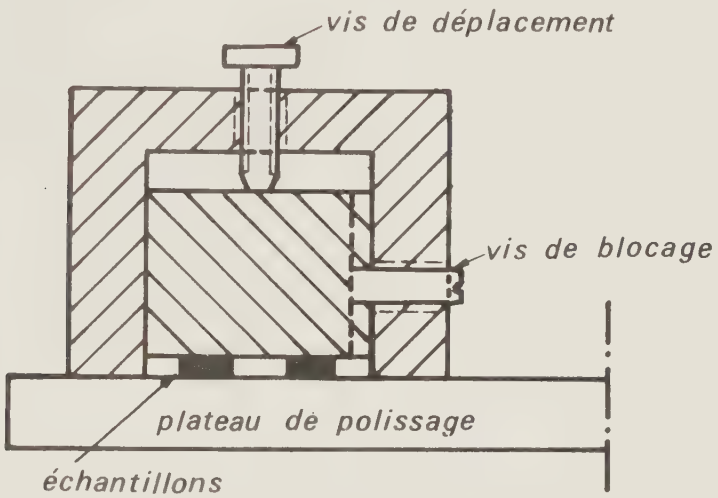


Figure III.3 Plot de polissage

ce qui permet d'obtenir une lame à faces parallèles. Les échantillons sont collés à l'araldite, polis sur une face au papier et à l'alumine, retournés et amincis sur l'autre face : l'épaisseur des lames est contrôlée par microscopie optique. A partir de 60 µ d'épaisseur, on termine l'amincissement à la vibro-polisseuse. Certaines tronçonneuses à fil récentes, sur lesquelles on peut régler la portée des fils de manière à ne conserver que la longueur minimale utile pour la coupe permettent d'obtenir directement des lames à faces parallèles de 50 µ avec un bon poli de surface.

III.2.2.C. Amincissement ionique

Les lames sont ensuite amincies jusqu'à la transparence électronique, par bombardement ionique sous incidence rasante (Fig. III.4). Il est nécessaire pour obtenir un amincissement homogène de partir d'un bon état de surface (parallèlisme et poli des faces).

Le dispositif d'amincissement ionique utilisé (Fig. III.4) [2,3] est constitué par deux canons à ions multifaisceaux (1) à cathode froide à décharge du type Penning. Les ions formés dans la chambre d'ionisation A par impact des électrons issus de la cathode (2) sont accélérés par la différence de potentiel existant entre anode (3) et cathode. Les faisceaux cathodiques ainsi obtenus bombardent chaque face de la lame placés dans une chambre B où règne un vide de 10^{-3} mmHg. La lame est placée sur un porte-échantillon tournant (I5 t/mn) (4) et les axes des deux faisceaux sont décalés par rapport au centre de la lame, ce qui atténue considérablement les effets de cratérisation. D'autre part, l'utilisation de faisceaux multiples (12 faisceaux sur chaque canon) aboutit, par intégration, à un faisceau résultant assez homogène et minimise par ailleurs les effets de charge d'espace.

On amincit ainsi les échantillons d'une manière très progressive (2 µ /h) et assez régulière jusqu'à la transparence électronique. Le bombardement ionique s'effectue avec des ions argon ayant une énergie de 6 KeV, l'intensité de chaque faisceau est de 130 µA. L'amincissement se fait en deux temps :

1/ Sous une incidence de 75°

Un contrôle optique, constitué par un faisceau lumineux (5) et une cellule (6) permet d'arrêter l'amincissement dès l'apparition du premier trou sur l'échantillon.

2/ Sous une incidence de 83°

On poursuit ensuite l'amincissement sous incidence très rasante afin de ne pas perturber la structure interne de l'échantillon (l'impact des ions ne concerne plus que quelques couches atomiques). On contrôle l'état d'amincissement à l'aide de la lunette (7).
Pour une lame de 35 µ environ le temps d'amincissement sera de l'ordre de IO heures sous 75° et 6 heures sous 83°.

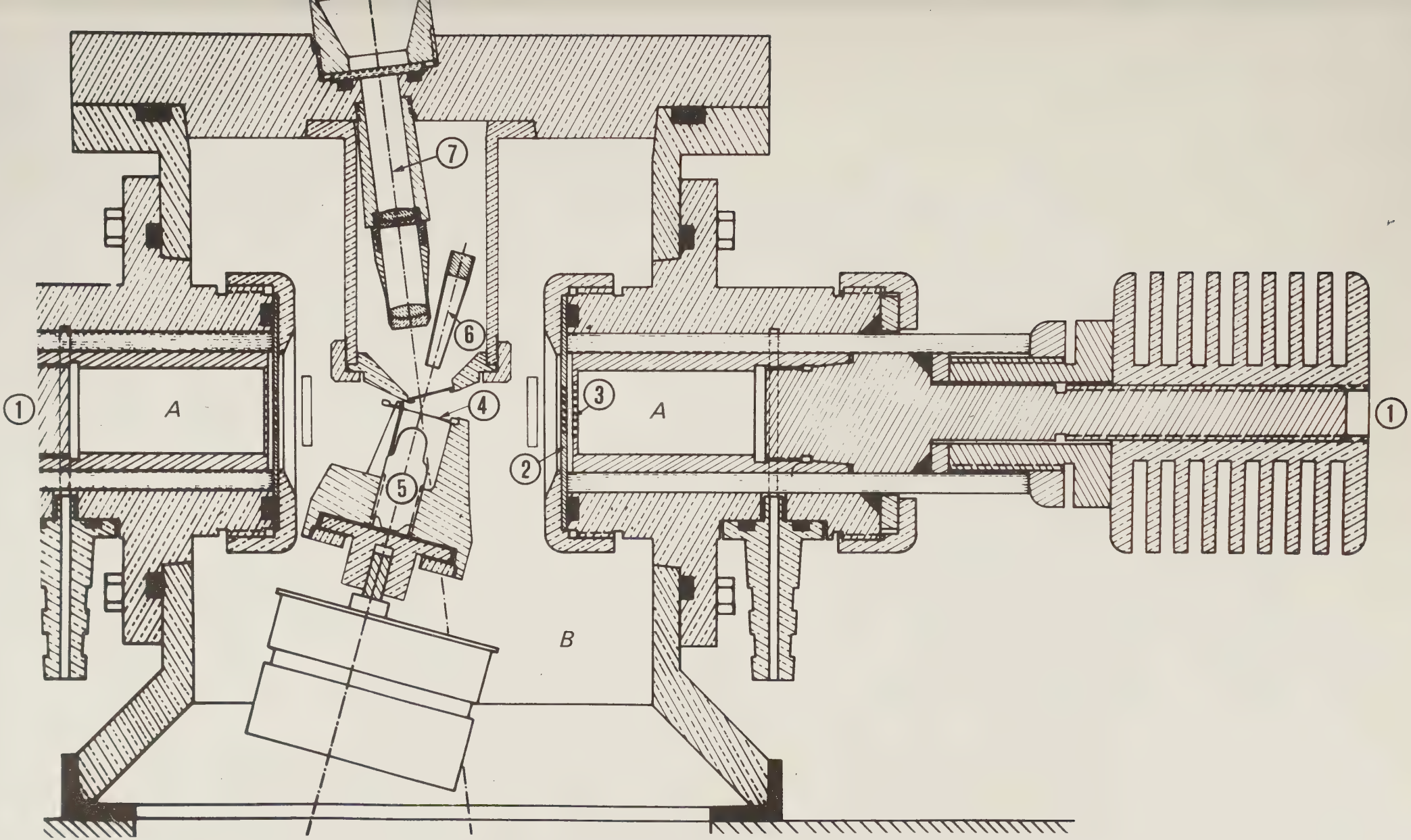


Figure III.4 Dispositif d'amincissement ionique

CHAPITRE IV.- Observations

IV.1. Observations en microscopie optique

Nous sommes partis de deux grenats de composition voisine :
l'un stoechiométrique : $Fe_{4,58}\ Y_{2,36}\ Gd_{0,64}\ Al_{0,42}\ O_{12}$ (G_1)
le second, faiblement surstoechiométrique en fer :

$$Fe_{4,62}\ Y_{2,32}\ Gd_{0,64}\ Al_{0,42}\ O_{12} \quad (G_2)$$

Nous avons observé la microstructure (granulométrie, proportion et aspect des secondes phases) des échantillons obtenus pour les différents traitements thermiques réalisés (cf. III.2.B.). La Figure IV.1 montre un exemple de microstructure obtenue sur un grenat de composition initiale :

$$Fe_{4,62}\ Y_{2,32}\ Gd_{0,64}\ Al_{0,42}\ O_{12}\ (G_2)$$

calciné à 1250°C sous oxygène, rebroyé, recuit à 1480°C sous oxygène et refroidi à 300°/h. La taille moyenne des grains est de l'ordre de 4 microns. Sur un grenat de même composition G_2, recuit dans les mêmes conditions puis trempé, nous avons pu observer le passage très progressif du grenat monophasé (Fig.IV.2 : coupe 1) au matériau biphasé (Figure IV.2 : coupes 2, 3, 4)en décrivant l'échantillon de haut en bas (température décroissante).

Nous avons volontairement limité cette étude à l'analyse du processus de germination d'une seconde phase. Nous n'avons pas réalisé d'expériences dans le but de définir la cinétique de croissance. Toutefois, la détermination du processus de germination peut nous apporter des informations quantitatives sur la cinétique de germination.

IV.2. Analyse à la microsonde électronique

Afin de déterminer la nature des secondes phases observées en microscopie optique nous avons analysé les différents échantillons à la microsonde électronique :

Hématite Magnétite

Figure IV-1 : Micrographie optique
Grenat substitué (Fe, Y, Gd, Al)
recuit à 1480°C sous O_2, refroidi à 300°/h
microstructure révélée par attaque chimique

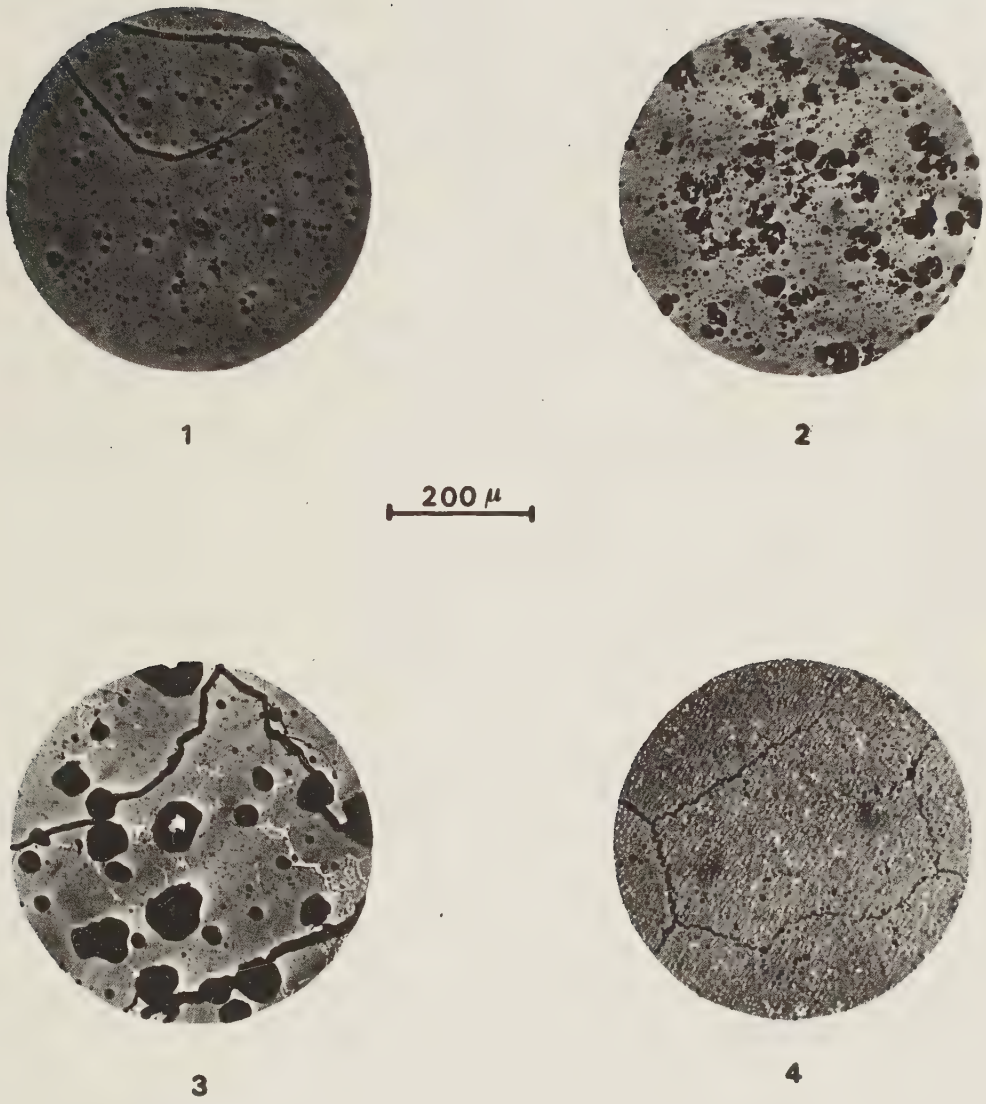


Figure IV-2 : Apparition progressive de la magnétite au sein de la matrice de grenat

IV.2.1. Conditions opératoires

Les premiers essais ont été faits sur des échantillons sur lesquels nous avions déposé, par pulvérisation cathodique, un mince film de carbone. Ces essais se sont révélés infructueux par suite d'une mauvaise conduction des électrons par la couche de carbone due à une mauvaise adhérence de cette couche sur les échantillons. Nous avons donc effectué de nouveaux essais en déposant, toujours par la même technique de pulvérisation cathodique, un film de nickel sur les échantillons [1]. On a ainsi obtenu une très bonne conductivité électronique du dépôt en bombardant la cible de nickel avec un faisceau d'ions Argon A^+ ayant une énergie de 10 Kev et une intensité de 100 μA (temps de bombardement = 5 mm).

Ces essais nous ont permis d'analyser la composition en Fer, yttrium gadolinium et aluminium de la matrice et des secondes phases suivant des coupes longitudinales des différents échantillons ayant subi divers traitements thermiques (température, durée, atmosphère, mode de refroidissement) (cf. III.1.2.B).

IV.2.2. Résultats

La composition chimique de la matrice et des secondes phases est homogène pour une température donnée. Le Tableau VI.1 donne les compositions moyennes pondérales. La composition initiale est indiquée entre parenthèse.

Tableau IV.1.- Composition pondérale moyenne

	Fe %	Y %	Gd %	Al %
Matrice	34,3 (33,6%)	28,4 (26,8%)	13,4 (13,1%)	1,57 (1,47%)
Seconde phase (Magnétite)	68,1	0,26	0,65	0,58
Troisième phase (Hématite)	69	0,23	0,6	0,5

Les résultats montrent l'absence d'yttrium dans les secondes phases et mettent en évidence une substitution de fer par de l'aluminium et du gadolinium, (0,65 %, 0,58 % en poids) ce qui représente un taux de substitution important d'aluminium (37 % - 32 %) et non négligeable de gadolinium (4-5 %) dans ces secondes phases. La seconde phase obtenue par trempe à 1490°C est une magnétite mixte (0,65 % Al, 0,58 % Gd). La phase obtenue par refroidissement lent est une hématite mixte (0,6 % Al, 0,5 % Gd) (cf. Fig.IV.1).

IV.3. Analyse quantitative des secondes phases

A partir de coupes micrographiques transversales des échantillons nous avons étudié à l'analyseur d'image la proportion des secondes phases, l'évolution de cette proportion en fonction du gradient de température pour les différents traitements thermiques.

Les coupes schématiques de la figure IV.3 comparent les résultats obtenus sur des échantillons refroidis lentement (3 G_2), trempés (4 G_2) et refroidis lentement dans le domaine magnétite + grenat puis trempés.

On voit que l'hématite ne se forme que sur les échantillons refroidis lentement. Elle n'apparaît qu'à la périphérie de ces échantillons par oxydation, comme le confirme l'observation en microscopie électronique qui ne révèle aucun microprécipité d'hématite à coeur.

Les grenats substitués en gadolinium présentent, contrairement au Y.I.G. de fortes concentrations en seconde phase (cf § IX 1.2). Le gradient de concentration est certainement accentué par l'effet du gradient thermique sur les échantillons, lors du recuit.

IV.4. Analyse en microdiffraction électronique

Afin de compléter les résultats de l'analyse à la microsonde électronique nous avons analysé les différents échantillons en microdiffraction électronique.

Les microdiffractions électroniques obtenues sur les secondes phases (précipités ou cristaux) mettent bien en évidence les taches caractéristiques du réseau cubique diamant et le paramètre de la magnétite

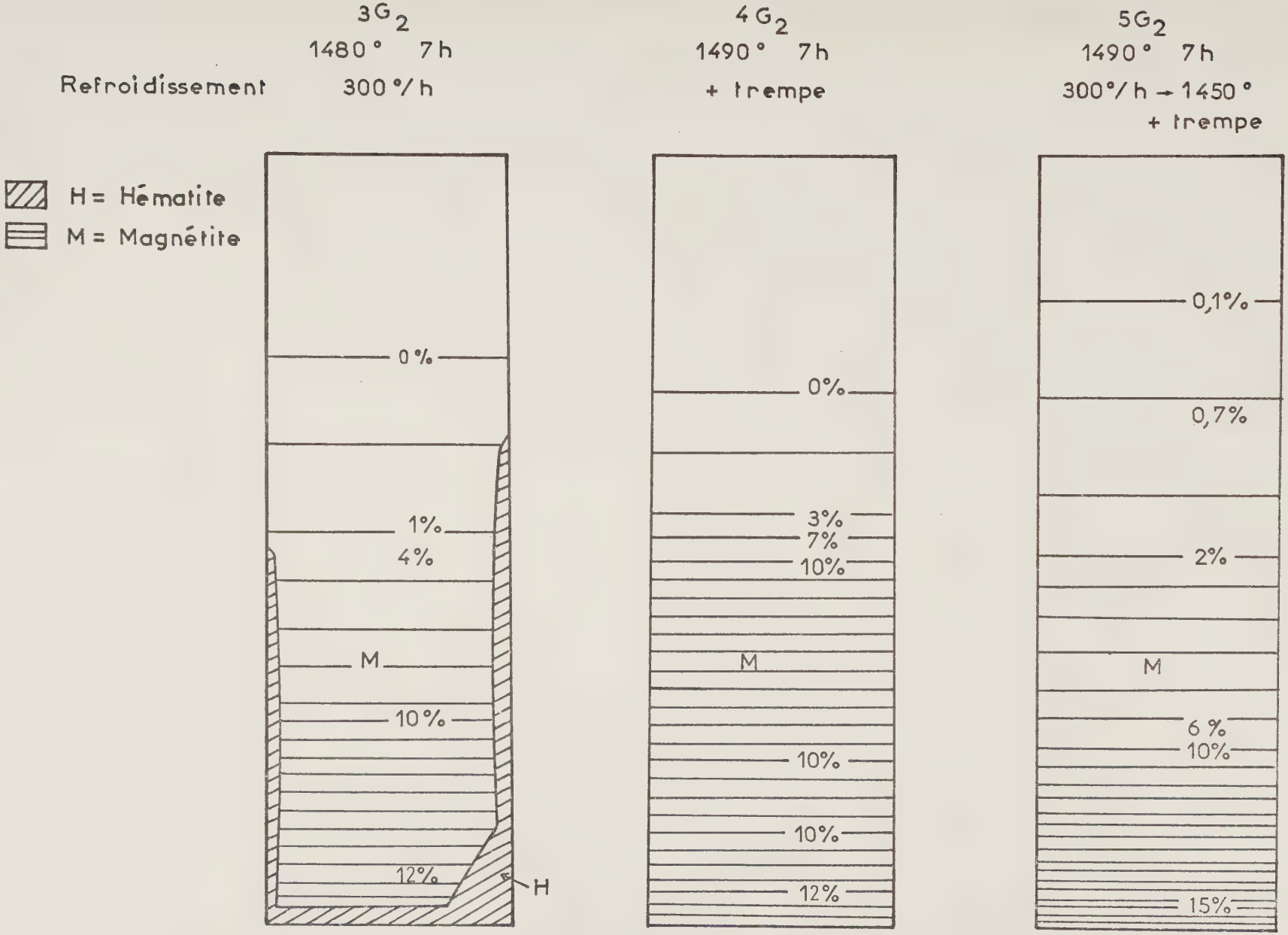


Figure IV . 3 Structure axiale des grenats

IV. 5. Observation en microscopie électronique en transmission

Lorsque l'on décrit les échantillons de grenats de composition G_2

$$Fe_{4,62}Y_{2,32}Gd_{0,64}Al_{0,42}O_{12}$$

de haut en bas, on suit successivement toutes les étapes du processus de germination de la magnétite puisque l'on passe progressivement grâce au gradient thermique existant le long de l'échantillon, en cours de recuit, d'une structure grenat monophasée à une structure biphasée grenat + magnétite. Nous avons donc cherché à analyser en microscopie électronique comment s'effectuait cette germination à l'échelle du grain. Afin d'étudier cette germination aussi quantitativement que possible nous avons décrit systématiquement les lames observées.

Cette analyse nous a permis de mettre en évidence deux modes de germination de la seconde phase :

- germination homogène
- germination hétérogène

IV. 5.1. Germination homogène de la magnétite

Le mode de germination est homogène lorsque la seconde phase se forme indifféremment en n'importe quel point de la matrice. Ainsi dans le cas du grenat, la structure granulaire sera composée de grains de grenats et de grains de magnétite en proportion beaucoup plus faible suivant une répartition parfaitement aléatoire. La Figure IV.4 montre un exemple de germination homogène de la magnétite dans une matrice grenat substitué (Y, Gd.I.G.).

IV. 5.2. Germination hétérogène de la magnétite

Le mode de germination est hétérogène lorsque la seconde phase apparaît préférentiellement en tel ou tel point de la matrice. On observe ce mode de germination avec les grenats de composition G_2 trempés.

Le mode de germination hétérogène est particulièrement intéressant, puisqu'il fait apparaître un phénomène prémonitoire caractérisé par un

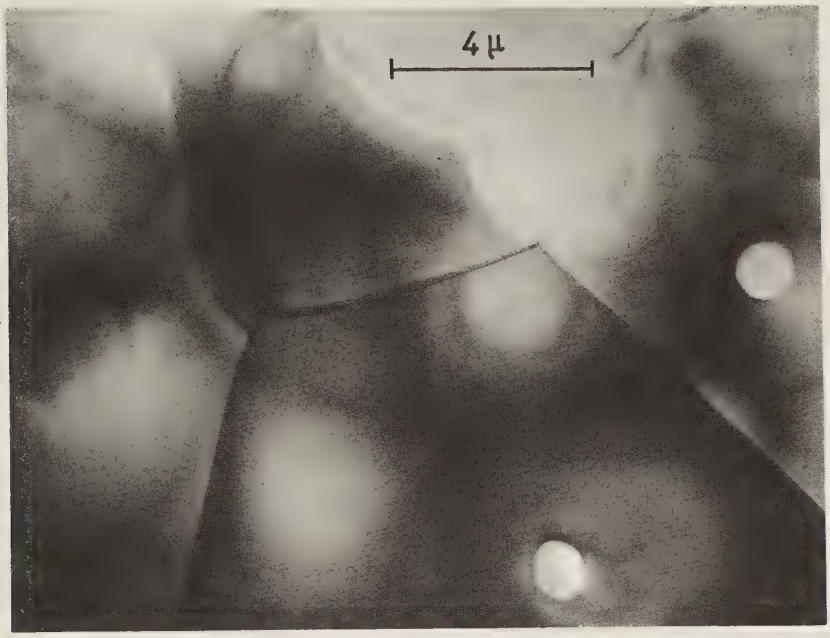


Figure IV-4 : Germination homogène de la magnétite dans le Y.I.G.

processus de prétransformation correspondant à l'apparition de zones de germination au coeur desquelles germera la magnétite. Le mode de germination hétérogène de la magnétite dans une matrice grenat se décomposera ainsi en trois étapes :

1/ Apparition de zones localisées que nous appelons zones de germination (Fig.IV.5. Stade I) limitées par des franges au contraste assez diffus.
2/ Formation de boucles de dislocation au centre de ces zones (Stade II).
3/ Germination de la phase magnétite à partir de ces boucles (Stade III).

La Figure IV.5 résume les différentes étapes de cette germination sur un grenat substitué

$$Fe_{4,62}\ Y_{2,32}Gd_{0,64}Al_{0,42}\ O_{12}$$

trempé à 1470°C.

La Figure IV.6 montre les différentes micrographies électroniques correspondant à ces étapes successives.

Les zones de germination n'apparaîssent pas sur des grenats non trempés. Elles constituent donc bien une étape intermédiaire dans le processus de germination

IV.5.3. Nature et géométrie des dislocations et défauts plans dans les grenats de fer et d'yttrium.

Le contraste à la limite des zones de germination étant complexe, afin d'obtenir des informations cristallographiques préliminaires, nous avons commencé par déterminer la nature et la géométrie des dislocations et des défauts plans dans ces grenats.

Les dislocations isolées sont très peu fréquentes dans ce type de grenat polycristallin comme le montre la Figure IV.7 où tous les grains sont exempts de petits défauts ou de dislocations. On trouve toutefois

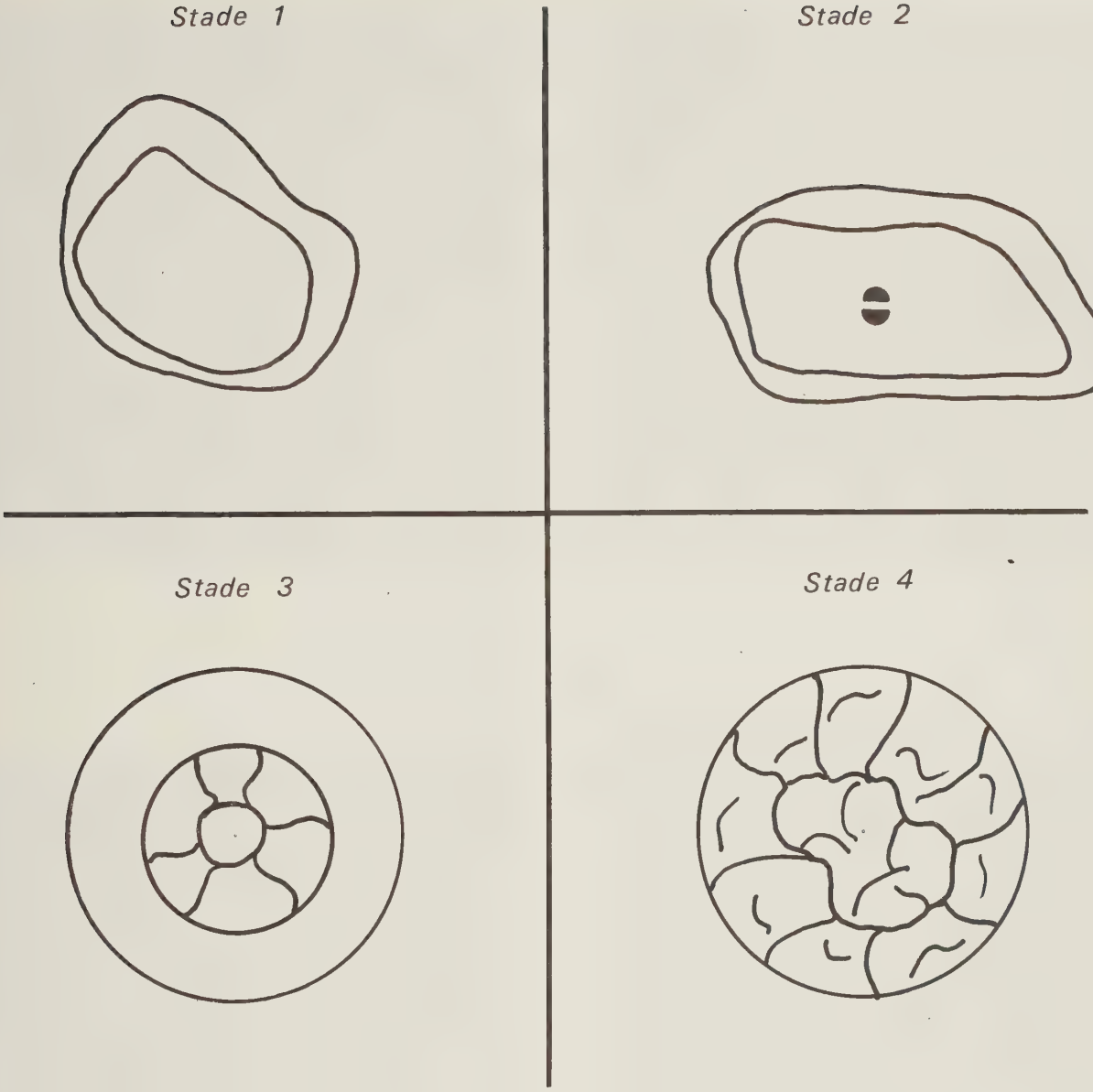


Figure IV. 5 Processus de germination

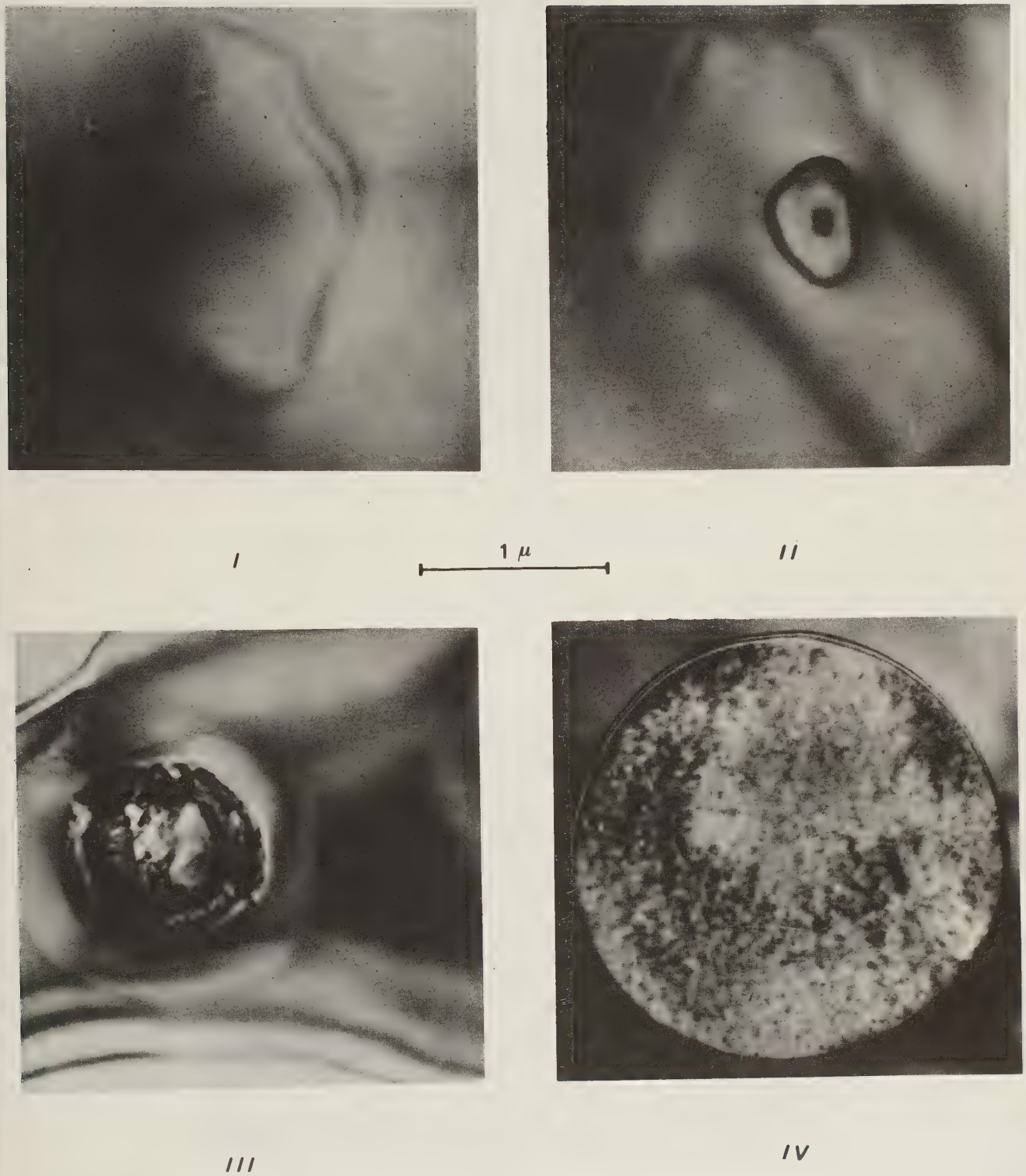


Figure IV-6 : Germination de la magnétite dans la matrice grenat
(Voir schéma Figure IV-5)

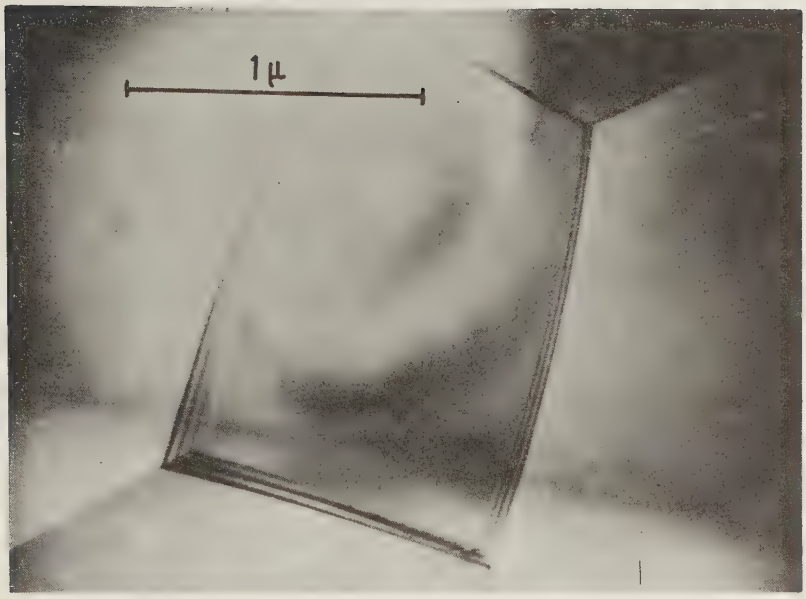


Figure IV-7 : Structure intragranulaire

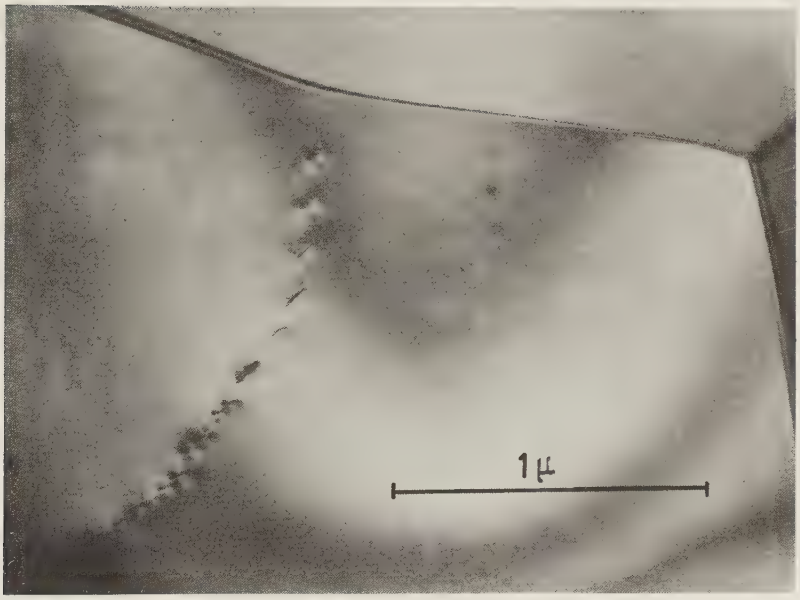


Figure IV-8 : Structure de sous-joint de grain : alignement de dislocations

quelques alignements de dislocations (Fig.IV.8) qui semblent être essentiellement vis comme le montre la Fig.IV.9.b où le contraste des dislocations est presque entièrement éteint (composante coin faible).

Par ailleurs, on observe assez fréquemment sur ce type de grenat des défauts plans du type de ceux représentés sur la Figure IV.10. Ils donnent lieu à un système de franges symétriques en fond clair et asymétriques en fond noir. Il s'agit donc de défaut d'empilement de type α (c'està-dire que ce défaut se déduit de la matrice par une translation d'un vecteur de déplacement différent de celui du réseau). La projection stéréographique établie à partir d'un microscope électronique muni d'une platine goniométrique montre que ces défauts d'empilement se situent dans des plans {112} .

De plus, nous avons mis en évidence la décomposition de dislocations en partielles sur des alignements de dislocations (Fig.IV.11) et sur des dislocations isolées (Fig.IV.12). On voit d'après la Figure IV.12 que ces décompositions sont importantes et que ce type de grenat possède une faible énergie de faute d'empilement.

Il existe différents types de dislocation qui peuvent se décomposer sur des plans {112} dans le réseau cubique centré. Dans le cas d'une dislocation coin $\frac{1}{2}$ <111> il a été montré [2] que la décomposition ne pouvait être qu'assymétrique :

$$\frac{1}{2}\,\langle 111\rangle \rightarrow \frac{1}{3}\,\langle 111\rangle + \frac{1}{6}\,\langle 111\rangle$$

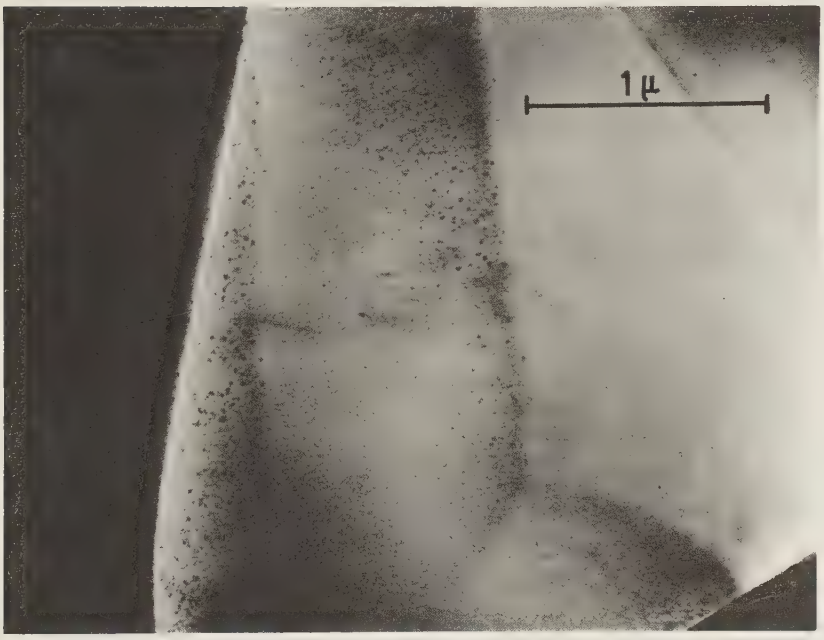
Dans le cas d'une dislocation vis $\frac{1}{2}$ <111> il a été envisagé trois types de décomposition possible dans les plans {112} [3]

$$\frac{1}{2}\,\langle 111\rangle \rightarrow \frac{1}{6}\,\langle 111\rangle + \frac{1}{6}\,\langle 111\rangle + \frac{1}{6}\,\langle 111\rangle$$

$$\frac{1}{2}\,\langle 111\rangle \rightarrow \frac{1}{3}\,\langle 112\rangle + \frac{1}{6}\,\langle 111\rangle$$

$$\frac{1}{2}\,\langle 111\rangle \rightarrow \frac{1}{6}\,\langle 112\rangle + \frac{1}{2}\,\langle 110\rangle + \frac{1}{6}\,\langle 111\rangle$$

a



b

Figure IV-9 : Amas de dislocations

a) gb ≠ 0 b) gb = 0

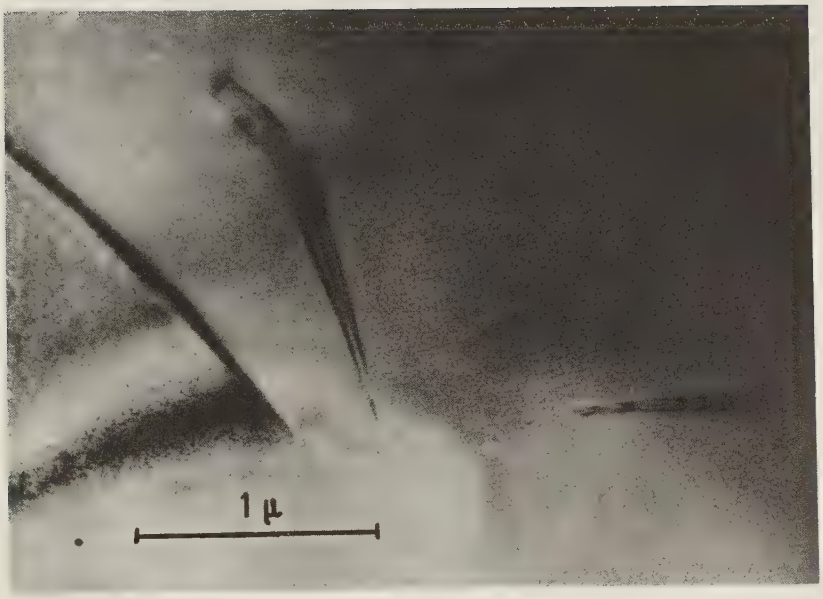


Figure IV-10 : Défauts d'empilement dans deux plans {112}

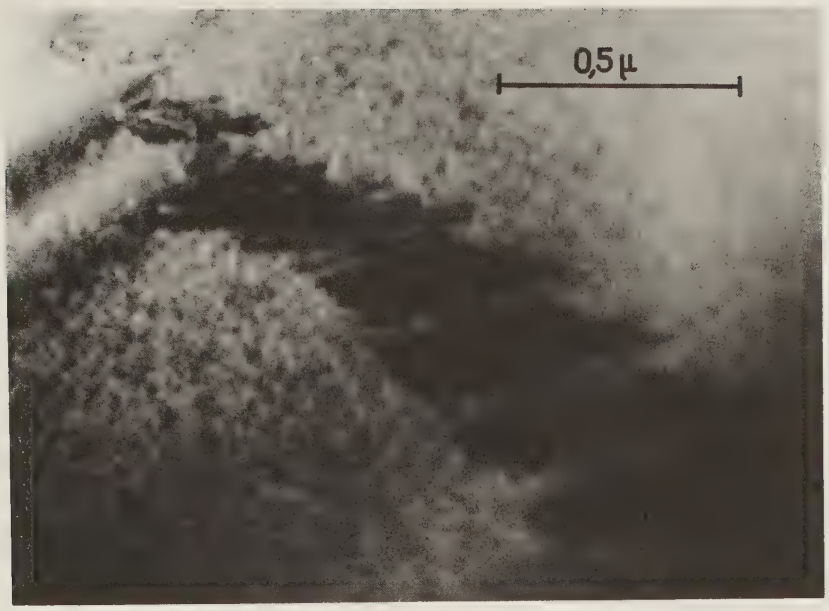


Figure IV-11 : Alignement de dislocations décomposées en partielles

Figure IV-12 : Décomposition de dislocations isolées en partielles

Dans le Y.I.G. substitué nous avons identifié en microscopie électronique des dislocations vis de vecteur de Burgers $\frac{1}{2}$<111>
Leur décomposition risque cependant d'être encore plus compliquée dans le cas du grenat étant donné le grand nombre d'ions de la maille.

IV.6. Analyse X en réflexion en microscopie électronique à balayage

Les images d'électrons absorbés (Fig.IV.13) sur des échantillons massifs montrent qu'en dehors des secondes phases, il existe de très petites zones de l'ordre du micron (indiquées par un flèche sur la figure), présentant un contraste très diffus et dont la densité par unité de surface correspond à celle des zones de germination observées en transmission.

Les comptages X ponctuels, en analyse dispersive, sur ces zones diffuses donnent une concentration en Fer et en yttrium intermédiaire par rapport à celle de la matrice et de la seconde phase. Ces concentrations variant en sens inverse, leur variation ne peut pas être due à la topographie. Toutefois, étant donné la taille des zones analysées le volume de matière générateur de rayons X risque de chevaucher la matrice. L'analyse X en microscopie électronique à balayage ne pourrait donc guère donner ici que des présomptions sur l'existence de zones qui constitueraient une étape intermédiaire lors de la germination de la magnétite.

IV.7. Conclusion

Ces différentes observations mettent en relief l'apparition d'un phénomène prémonitoire lors de la germination de la magnétite dans un Y.I.G. substitué en gadolinium.

Nous nous proposons maintenant d'analyser comment ce phénomène prémonitoire peut apparaître en considérant la structure ionique du grenat initial d'une part, et celle de la magnétite finale, d'autre part.

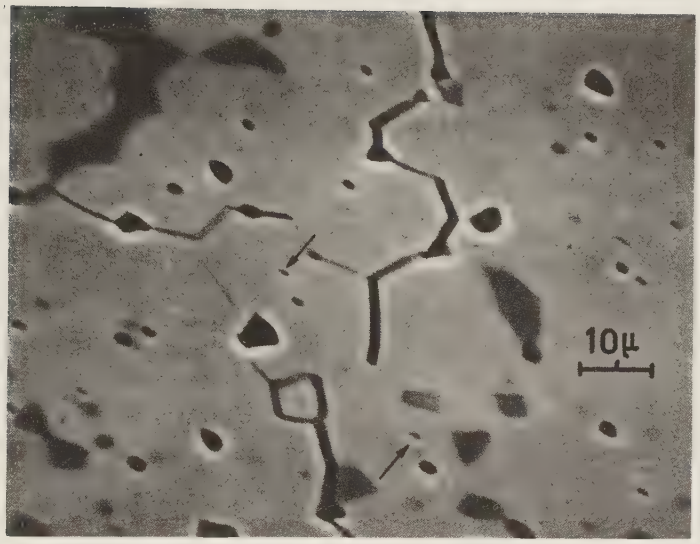


Figure IV-13 : Microscopie électronique à balayage :
image d'électrons absorbés sur une matrice grenat

/ CHAPITRE V /

MODELE IONIQUE DE GERMINATION HETEROGENE DE LA MAGNETITE

Afin d'analyser comment peut apparaître un phénomène prémonitoire lors de la germination de la magnétite sur une matrice grenat, nous nous référons aux structures initiales et finales, c'est-à-dire celles du grenat et de la magnétite. Il sera ainsi possible d'envisager s'il existe une étape intermédiaire favorable pour le passage d'un état à l'autre.

V.1. Position et environnement ionique des ions Fe au voisinage du plan (110) du grenat

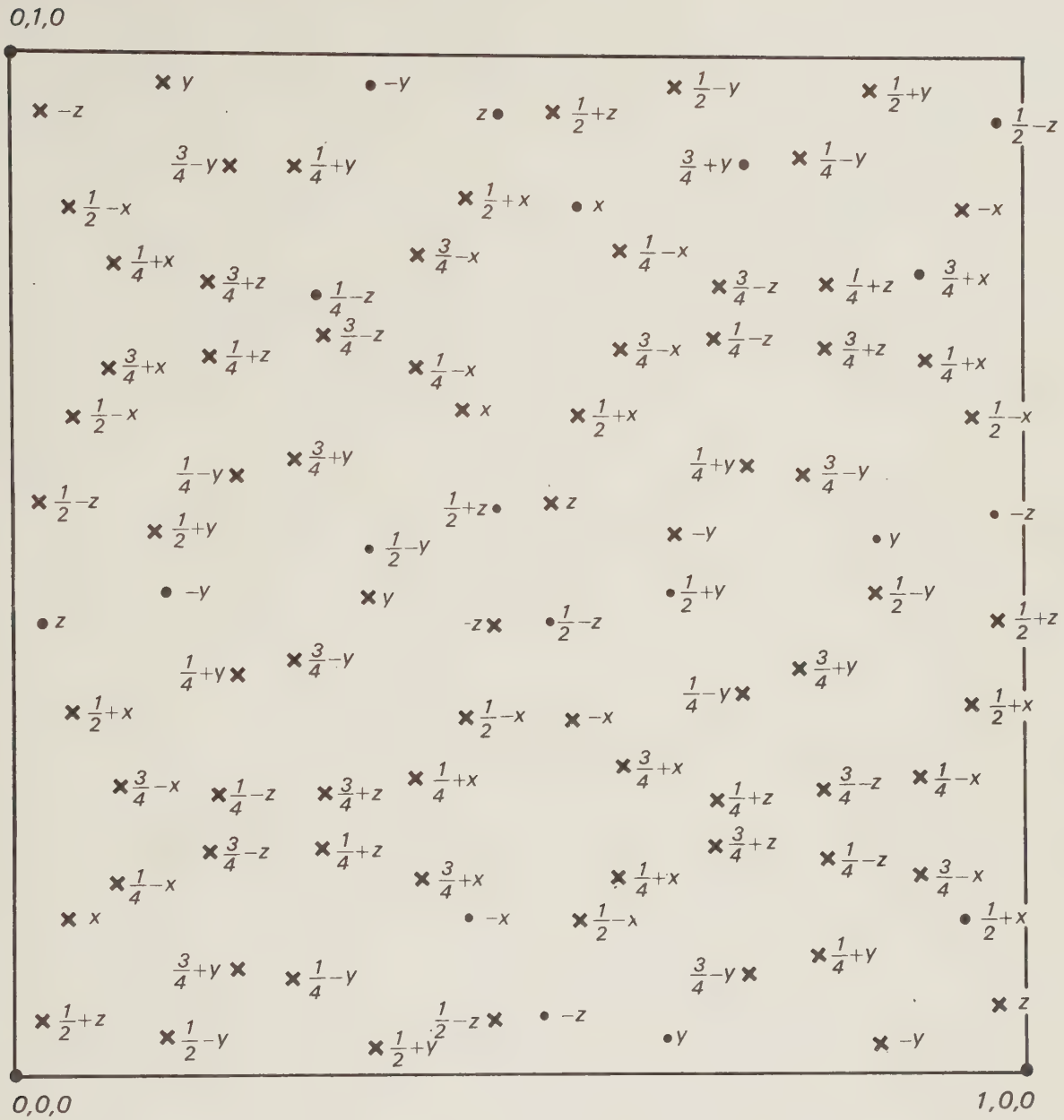
Pour analyser la structure ionique du grenat, nous avons réalisé un modèle spatial de boules (Fig.II.1). L'étude de ce modèle montre que les plans {110} ne contiennent que des ions Fe. Il apparaît donc à priori que ces plans peuvent constituer des plans de germination préférentielle pour la magnétite.

Afin de comprendre comment peuvent s'effectuer les premiers stades de cette germination il est nécessaire de connaître exactement l'environnement ionique au voisinage des plans {110} du grenat.

La meilleure représentation plane de l'environnement ionique des ions Fe au voisinage du plan (110) est obtenue par une projection des ions sur ce plan.

Toutefois, la représentation précise du grenat suivant un plan de projection (110) est délicate étant donné le grand nombre d'ions de la maille et la position générale des ions O^{--} (Cf. II.1.1.).

Ainsi, la précision d'une projection de la maille suivant le plan de base (001) Fig.V.1, est insuffisante pour le tracé de la projection suivant (110). Nous avons donc calculé les coordonnées des ions O^{--} à partir



✖ *ion intérieur à la maille*

• *ion extérieur à la maille ; l'ion intérieur s'obtient par la translation a [001]*

Figure V . 1 Y.I.G: Projection des ions O^{--} sur le plan (001)

des paramètres cristallographiques et en effectuant le changement de système de repère :

$(0,0,0\ ;\ [100]\ ,\ [010]\ ,\ [001]\ ) \Rightarrow (1/2,\ 1/2,0\ ;\ [1\bar{1}0]\ ,\ [110]\ ,\ [001])$.

La figure V.2 nous montre la projection des cations de la maille compris entre les plans (110) passant par l'origine et par le point (1/2, 1/2,0). La figure V.3 correspond aux ions compris entre les plans (110) passant par les points (1/2, 1/2, 0) et (1,1,0).

A partir de ces deux projections, on trace la projection sur le plan (110) de l'environnement ionique des ions Fe au voisinage de ce plan (Fig. V.4). A côté de chaque ion O^{--} est figurée sa cote y suivant la direction [110] .

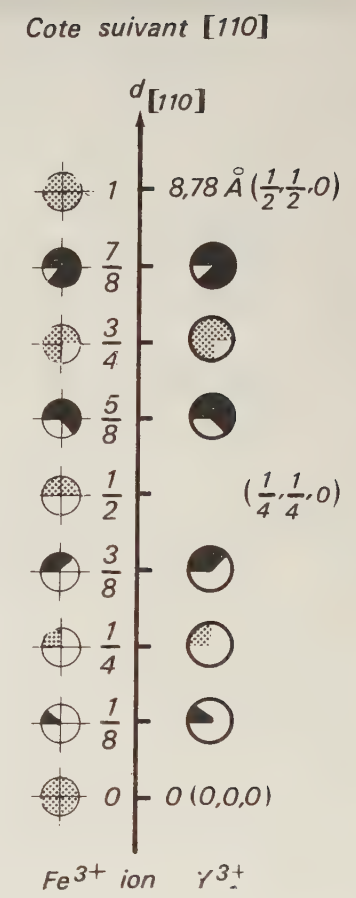
V.2. Position et environnement ionique des ions Fe au voisinage du plan (110) de la magnétite.

La figure V.5 qui représente la projection de la structure magnétite sur un plan (110) montre qu'il existe une analogie entre la position des ions Fe dans les plans (110) du grenat et de la magnétite.

La Figure V.6. déduite de la Figure précédente donne la position et l'environnement ionique des ions Fe au voisinage du plan (110) de la magnétite. Pour faciliter la comparaison des deux structures au voisinage du plan (110) du grenat et de la magnétite l'axe [001] de la magnétite a été tracé suivant une horizontale.

V.3. Comparaison des réseaux du grenat et de la magnétite au voisinage du plan (110).

La comparaison des figures V.4 et V.6 montre que si l'on fait coïncider les directions [001] du grenat et $[1\bar{1}0]$ de la magnetite d'une part et les directions $[1\bar{1}0]$ du grenat et [001] de la magnétite d'autre part, la disposition spatiale des ions Fe au voisinage du plan (110) sera très voisine dans les deux structures. Les deux sous-réseaux des



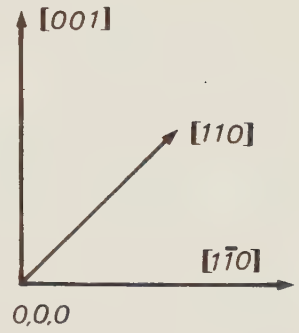
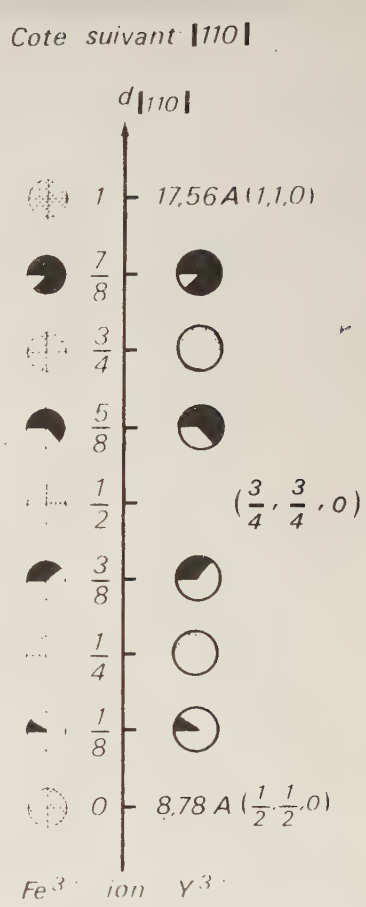


Figure V . 2 Structure du grenat (Y.I.G) : projection sur un plan (110)



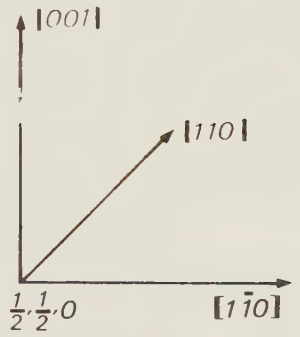
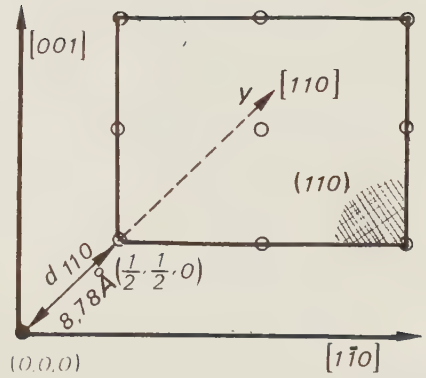


Figure V . 3 Structure du grenat (Y.I.G): projection sur un plan (110)



ions Fe
- ⊕ → $y = \frac{5}{8} d_{110}$
- ○ → $y = d_{110}$
- ⊗ → $y = \frac{7}{8} d_{110}$

cote

liaisons
- ····· parallèle au plan (110)
- ——— et dans le plan de cote y
- - - - -

ions O^{--}
- \+ → $y > d_{110}$
- × → $y < d_{110}$

····· non parallèle au plan (110)

Figure V . 4 Grenat (Y.I.G): Environnement des ions Fe^{3+} au voisinage d'un plan (110)

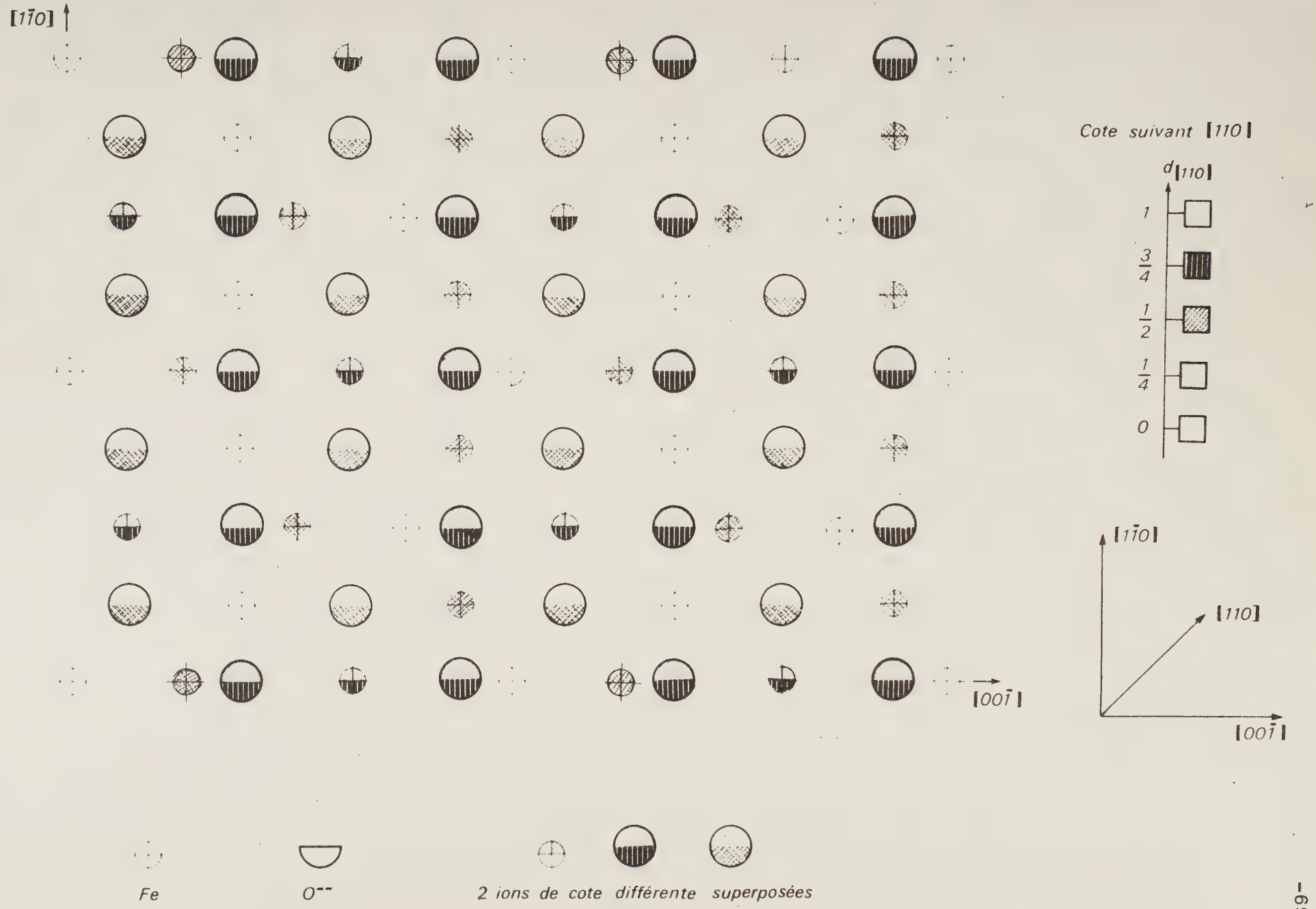
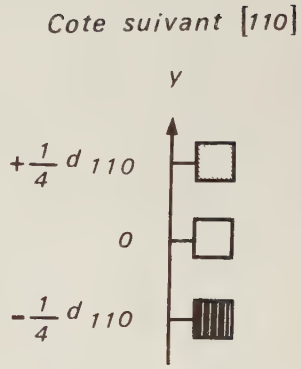


Figure V . 5 Structure de la magnétite : projection sur un plan (110)



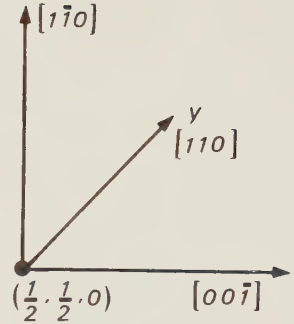


Figure V . 6 Magnetite : Environnement des ions Fe au voisinage d un plan (110)

ions Fe admettront un motif rectangulaire commun figuré dans le trièdre de référence (Fig.V.4) et dont les côtés seront égaux à :

$$a_G \frac{\sqrt{2}}{2} \simeq a_M \qquad \text{et} \quad \frac{1}{2} a_G \simeq a_M \frac{\sqrt{2}}{2}$$

a_G et a_M étant les paramètres du grenat et de la magnétite.
L'écart entre les noeuds communs aux deux réseaux est de 3 %. Pour passer de la structure grenat à la structure magnétite, il suffit d'un réarrangement des trois ions situés à l'intérieur du parallélépipède rectangle, admettant les rectangles comme plan médian, et de largeur $d/_4$ 110. Les ions situés de part et d'autre du plan (110) à $d/_8$ 110 doivent venir dans ce plan. Il suffit alors que l'ion situé dans le plan (110) se déplace dans son plan pour obtenir le sous-réseau des ions Fe de la magnétite dans le plan (110).

L'ensemble des ions Fe d'un plan (110), des ions Fe voisins qui se réarrangent et leur environnement en ions O^{--} constitue la cellule de germination. Connaissant l'état initial et final de cette cellule, il est désormais possible d'analyser le mécanisme de germination.

La position relative de la maille magnétite par rapport à la maille grenat, lors de la germination de la magnétite dans un plan (110) est indiquée sur la figure V.7.

V.4. Nature des déplacements d'ions permettant la transition grenat → magnétite au voisinage d'un plan (110).

V.4.1 Géométrie d'ensemble de la transition

Si l'on superpose les deux projections des ions de la maille du grenat et de la magnétite voisins d'un plan (110) sur ce plan, on peut en déduire l'ensemble des déplacements ioniques des ions Fe et O permettant de passer localement de la structure grenat à la structure magnétite (Fig.V.8).
Cette figure peut se décomposer en deux motifs A et B suivant le schéma centro-symétrique :

B A

A B

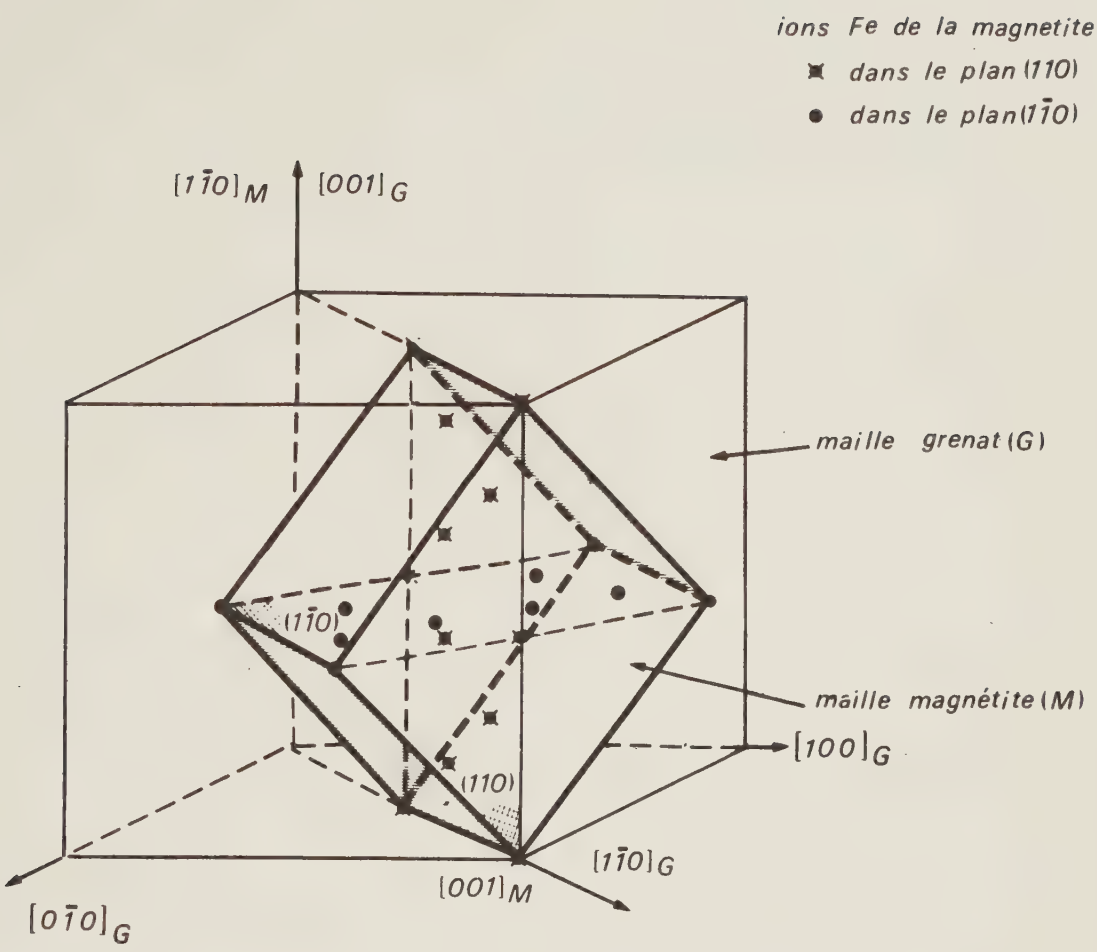
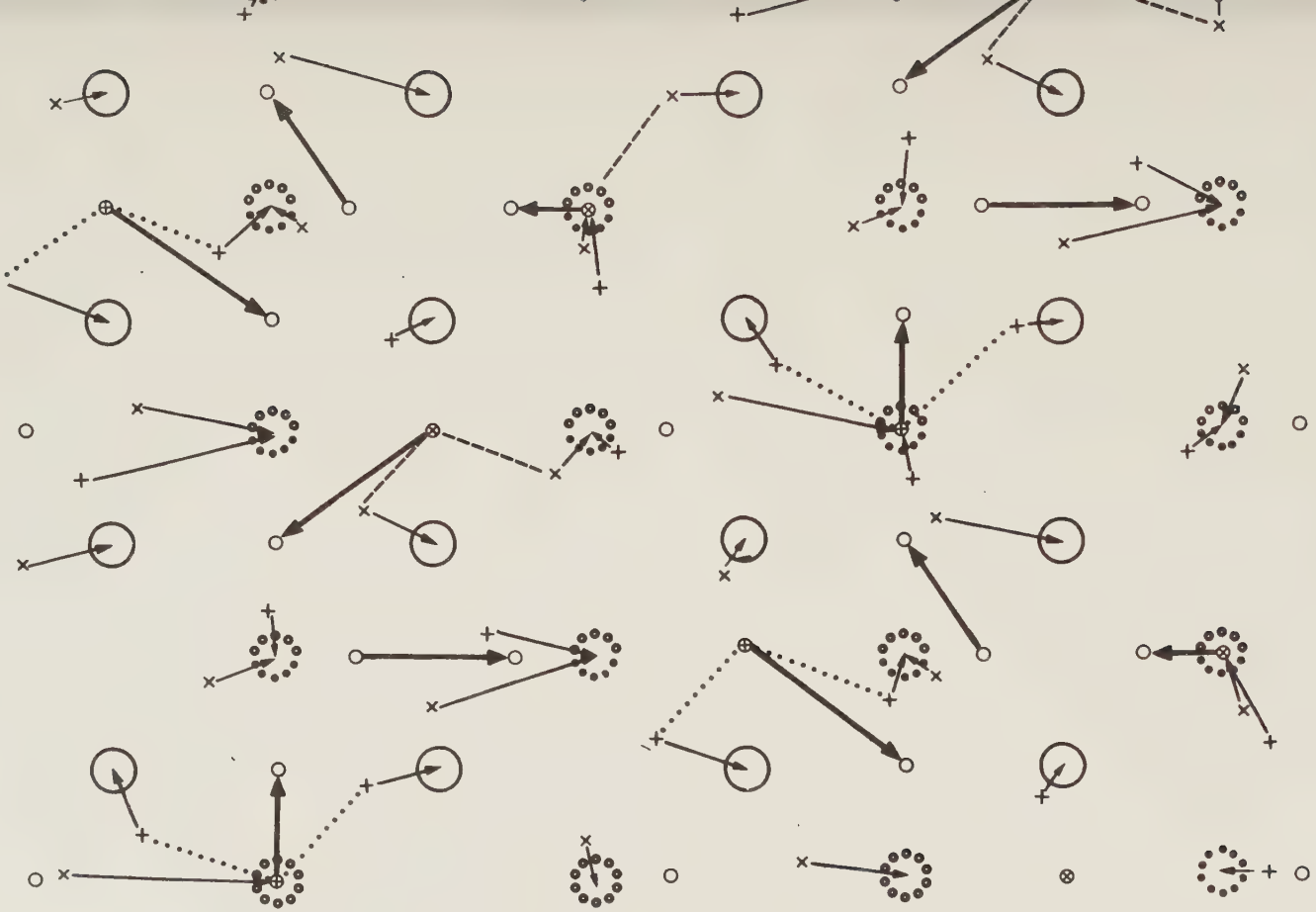


Figure V . 7 Germination de la magnétite sur un plan (110) de grenat



cote

ions Fe
- ⊕ → $y = +1/8\, d_{(110)}$
- ○ → $y = 0$
- ⊗ → $y = -1/8\, d_{(110)}$

liaisons
- ····· parallèle au plan 110
- ----- et dans le plan de cote y

Grenat

ions O^{--}
- + → $y > 0$
- × → $y < 0$

Magnétite
- → $y = +1/4\, d_{(110)}$
- → $y = 0$
- → $y = -1/4\, d_{(110)}$

ions superposés

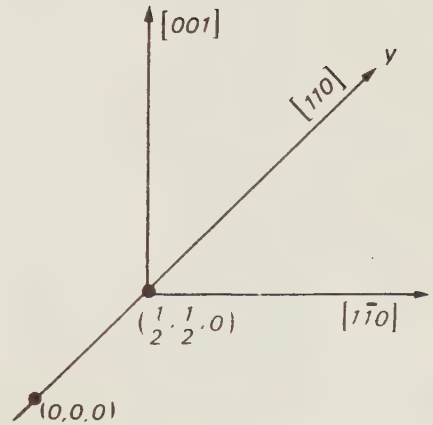


Figure V . 8 Ensemble des déplacements ioniques de la transformation Grenat → Magnétite

Il convient maintenant d'analyser la direction et le module des vecteurs de déplacements ioniques permettant cette transition locale de phase, afin de pouvoir en déduire le processus physique de la transformation (cisaillement ou diffusion).

Pour que le changement de phase puisse se faire par cisaillement deux conditions sont à remplir :

1/ Il faut que les modules des vecteurs de déplacement soient du même ordre de grandeur ou plus petits que les distances inter-réticulaires. Dans le cas contraire, la transformation ne pourra se faire que par diffusion.

2/ Il faut que les directions de déplacement correspondent à des directions denses de la maille cristalline donc à des directions simples. Dans le cas contraire la transformation se fera vraisemblablement par diffusion.

Ces conditions correspondent aux cas extrêmes mais on peut envisager des transformations complexes où le processus variera en fonction de la nature de l'ion.

V.4.2. Analyse des vecteurs de déplacements ioniques

La Figure.V.8 montre que la position initiale des ions O^{--} (grenat), correspond à des coordonnées irrationnelles de la maille grenat ou de la maille magnétite si on prend celle-ci comme maille de référence. Par contre, la position finale des ions O^{--} correspond à des noeuds de la maille magnétite. Par conséquent, il est peu probable de trouver des directions simples qui correspondent aux vecteurs de déplacement des ions O^{--} .

Par contre, on voit que les positions initiales et finales des ions Fe correspondent à des positions simples de la maille grenat dont les coordonnées peuvent être définies par des fractions simples de son paramètre. Il existera dans ce cas une certaine probabilité pour que ces vecteurs correspondent à des directions simples du réseau.

Il convient donc de distinguer les deux types d'ions. Nous commencerons par les déplacements des ions Fe dont l'analyse semble devoir être plus facile que celle des ions O^{--} .

V.4.2.A. Déplacements des ions Fe :

Une observation attentive du modèle spatial de grenat simplifie l'identification des déplacements des ions Fe. En effet, on constate qu'en dépit de la complexité de la structure grenat, les vecteurs de déplacement qui correspondent à la transition de la structure grenat à la structure magnétite, obéissent à des lois simples. Les six vecteurs de déplacement se répartissent entre les deux motifs A et B (Fig.V.9) et pour chacun de ces motifs on observe :

1/ Les trois vecteurs de déplacement sont situés dans trois plans parallèles consécutifs de la maille grenat;

2/ La somme de ces vecteurs est nulle.

L'analyse complète des déplacements des ions Fe est traitée dans l'annexe B. Elle implique l'identification des directions des vecteurs d'une part et la mesure de leurs modules d'autre part.

L'identification des directions <110>, <100>, et <112> est aisée dans le plan (110) ou sur le modèle spatial. Sur chaque motif, on identifie ainsi deux directions, et à partir de ces deux directions on détermine le plan auquel les trois vecteurs de déplacement restent parallèles et que nous appelerons par simplification plan de réarrangement. On trouve que les motifs A et B admettent respectivement, comme plan de réarrangement, les plans (111) et (201) conformément à la figure V.9.

La détermination du module des vecteurs de déplacements nécessite :
- la projection de ces vecteurs sur leur plan de réarrangement ;
- le repérage sur ces plans de réarrangement de la trace des plans perpendiculaires à ces vecteurs ;
- la mesure sur ces plans du rapport : longueur du vecteur - distance interréticulaire.

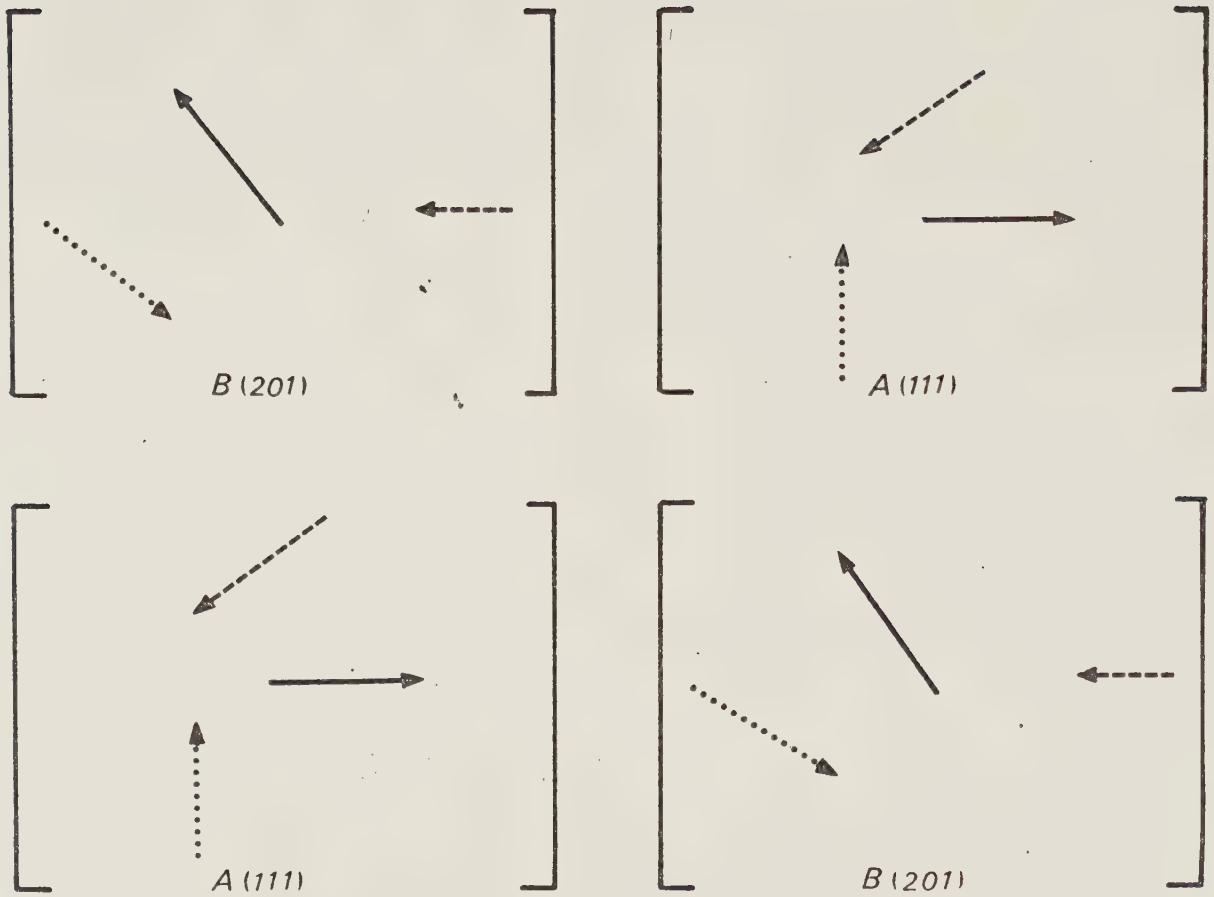


Figure V . 9 Grenat : motifs de réarrangement des ions Fe au voisinage du plan (110)

Le détail de cette analyse est traité dans l'annexe B. La Figure V.10 donne la projection des différents vecteurs de déplacement sur le plan (110). Sur cette figure sont indiqués les modules et les directions des déplacements des ions Fe au voisinage du plan (110). Les figures V.11 et V.12 qui sont des projections de ces déplacements sur les plans $(1\bar{1}0)$ et (010) respectivement montrent l'ensemble des déplacements des ions Fe dans les plans (111) et (201). Elles indiquent la succession des vecteurs de déplacement dans les plans (111) et (201) consécutifs de la structure grenat (empilement $\alpha\ \beta\ \gamma$ et $\alpha'\beta'\gamma'$).

De l'analyse détaillée des déplacements des ions Fe nous déduisons les différentes conditions auxquelles obéissent ces déplacements :

1/ Ils se groupent en deux motifs de base

2/ Ils admettent quatre types de direction simple

$<100>$, $<110>$, $<211>$, $<321>$

3/ Leurs modules sont petits devant le paramètre de la maille grenat et constituent une fraction simple de la distance inter-réticulaire associée.

4/ Pour chaque motif, ils sont contenus dans trois plans consécutifs du réseau grenat parallèle soit à (111), soit à (201).

5/ Pour chaque motif, leur somme est nulle.

Motif A : (111) $\quad a/8\ [1\bar{1}0] + a/16\ [\bar{1}\bar{1}2] + a/16\ [\bar{1}3\bar{2}] = 0$

Motif B : (201) $\quad a/8\ [010] + a/16\ [\bar{1}12] + a/16\ [1\bar{3}\bar{2}] = 0$

Le réarrangement ionique considéré se caractérisera donc pour les ions Fe, par :

1/ Un plan invariant : le plan $\{110\}$

2/ Un cisaillement double suivant les plans (111) et (201). Dans chacun de ces plans, le cisaillement admettra trois composantes.

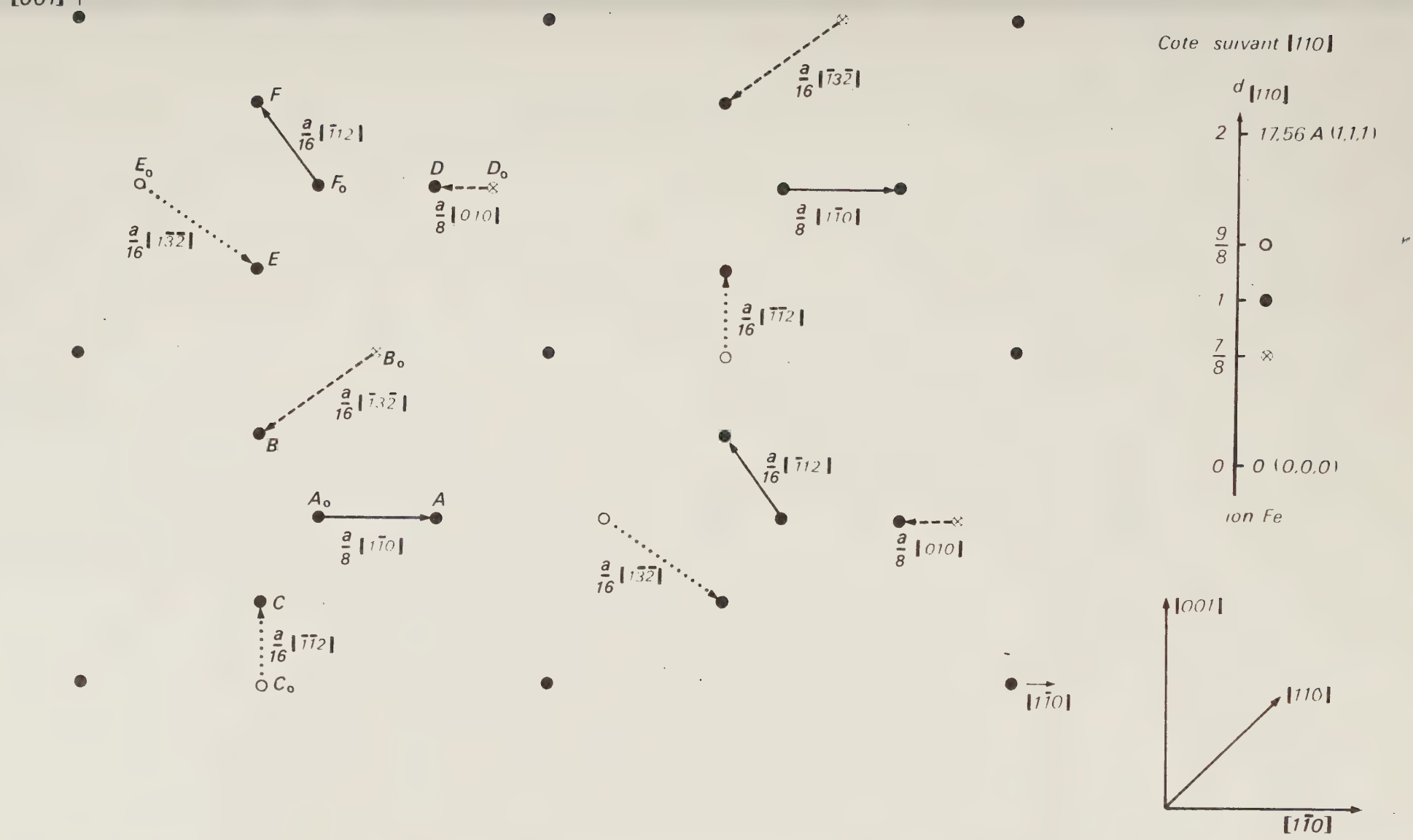


Figure V . 10 Réarrangement des ions Fe^{3+} au voisinage du plan (110)

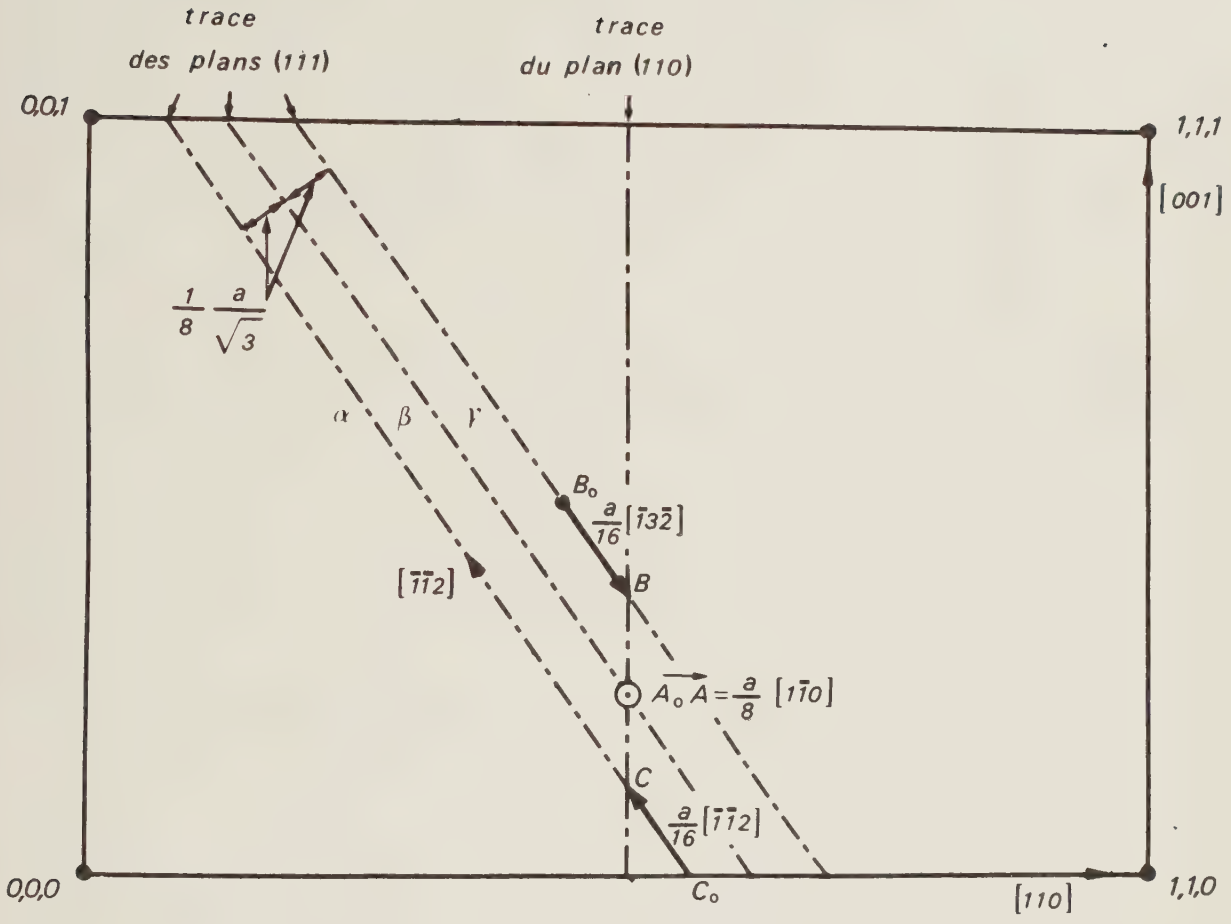


Figure V.11 Projection sur le plan (1$\bar{1}$0) des déplacements des ions Fe dans les plans (111)

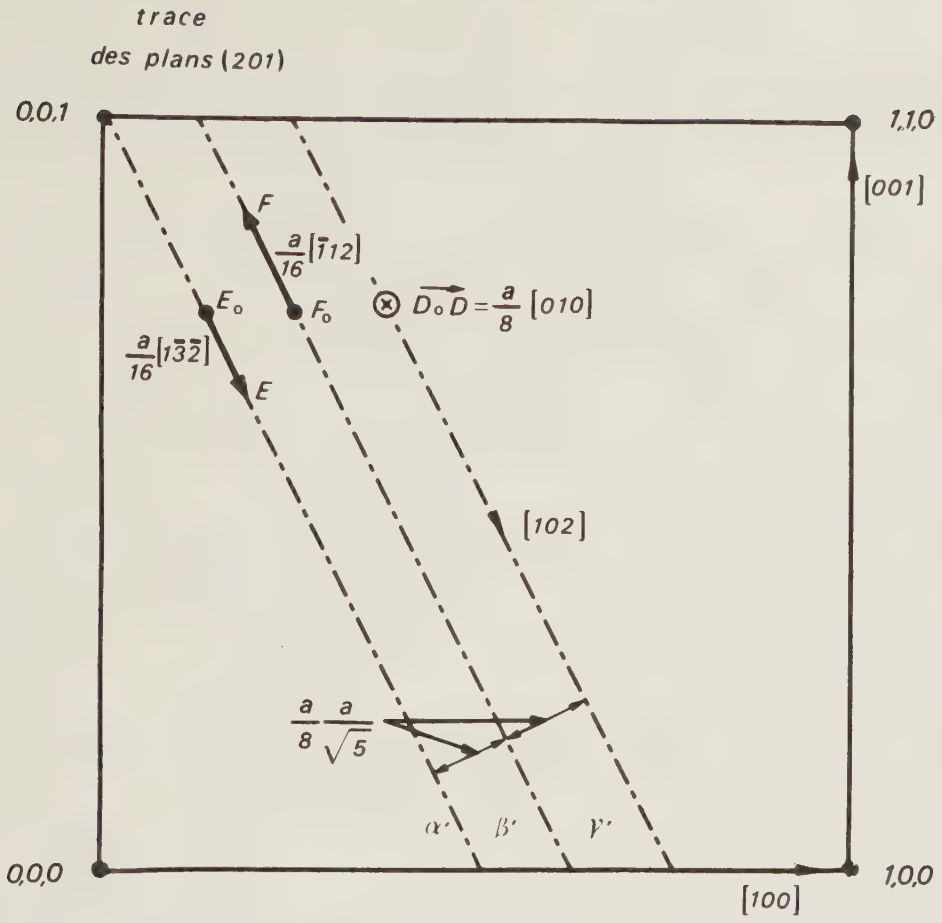


Figure V . 12 Projection sur le plan (010) des déplacements des ions Fe dans les plans (201)

V.4.2.B. Déplacements des ions O^{--}

Etant donnée la position générale des ions O^{--} , il est impossible d'identifier les directions des vecteurs de déplacement des ions O^{--} comme des directions simples de la maille grenat.

De même les modules ne sont pas réductibles à des fractions simples de distance inter-réticulaire. Toutefois, la Figure V.8 montre que les modules des vecteurs de déplacement des ions O^{--} sont dans l'ensemble plus petits que ceux des ions Fe. La longueur des déplacements serait ainsi inversement proportionnelle aux rayons ioniques.

Il est donc logique d'admettre, dans l'hypothèse d'un cisaillement des ions Fe, que le réarrangement des ions O^{--} se fait par simple shuffle (cf. chapitre I).

V.5. Comparaison du processus de réarrangement ionique des ions Fe avec des types voisins de glissement plastique.

Il est intéressant de comparer le processus décrit avec le processus de synchro-shear et avec des dislocations zonales [1] car ces différents réarrangements présentent des analogies.

V.5.1 Processus de synchro-shear

La figure V.13 montre trois types de glissement plastique : dans le cas où le glissement d'une dislocation s'accompagne d'un processus de synchro-shear (b), entre les deux blocs qui ont glissé l'un par rapport à l'autre (a), il faut considérer une couche ionique qui ne se déplace avec aucun des deux blocs mais qui effectue un mouvement coopératif dans un sens et une direction différents de ceux du glissement des blocs entre eux. Ce mouvement coopératif peut être décrit par un dipôle dont les composantes se déplaceraient dans les plans situés en dessous et au dessus de la couche ionique (1,2).

V.5.2 Dislocation zonale

Si on généralise le glissement précédent au cas de deux blocs de glissement séparés par plusieurs plans consécutifs où les ions effectuent des mouvements coopératifs dont le sens et la direction sont distincts dans

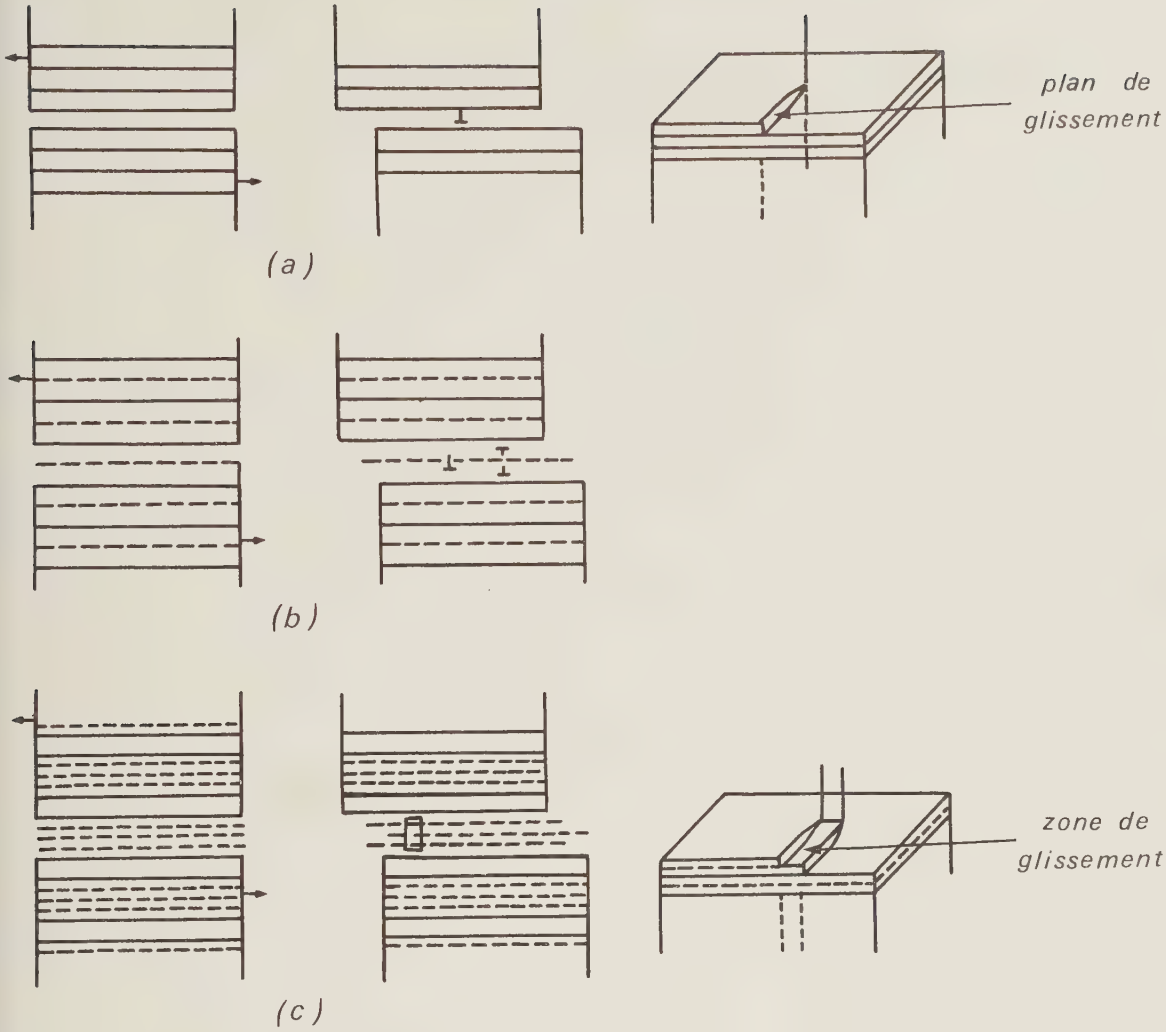


Figure V.13 Types de glissement plastique

a) glissement simple
b) synchro shear
c) dislocation zonale

chaque plan et différents de ceux du glissement des blocs entre eux ; on obtient le cas d'une dislocation zonale [2].

V.5.3. Réarrangement ionique dans la matrice grenat

Dans le cas du réarrangement ionique des ions Fe au voisinage du plan (110) de la matrice grenat, les vecteurs de déplacement dans les plans (111) et (201) sont corrélés puisque leur somme est nulle. D'autre part ce réarrangement implique les déplacements simultanés suivant les trois vecteurs de déplacement dans les deux plans de réarrangement. Il y a donc synchronisation des déplacements comme dans le cas des dislocations synchro-shear mais les déplacements ne s'appliquent ici qu'à une fractions des ions.

Par ailleurs, si on envisage successivement les deux plans de réarrangement (111) et (201) dans les deux cas on a à faire à un réarrangement zonal s'étendant sur trois plans :

- cas du plan de réarrangement (111)

Dans chaque plan consécutif $\alpha\beta\gamma$ (Fig.V.12) il existe un vecteur unique et distinct de réarrangement

plan α $\quad \overrightarrow{C_oC} = \frac{a}{16} \quad [\bar{1}\bar{1}2]$

plan β $\quad \overrightarrow{A_oA} = \frac{a}{8} \quad [1\bar{1}0]$

plan γ $\quad \overrightarrow{B_oB} = \frac{a}{16} \quad [\bar{1}3\bar{2}]$

- cas du plan de réarrangement (201)

On trouve à nouveau un vecteur unique de réarrangement pour chaque plan $\alpha'\beta'\gamma'$ consécutif

plan α' $\quad \overrightarrow{E_oE} = \frac{a}{16} \quad [1\bar{3}\bar{2}]$

plan β' $\quad \overrightarrow{F_oF} = \frac{a}{16} \quad [\bar{1}12]$

plan γ' $\quad \overrightarrow{D_oD} = \frac{a}{8} \quad [010]$

Mais ici à nouveau ces réarrangements ne s'appliqueront dans chaque plan qu'à une fraction des ions.

V.6. CONCLUSIONS

A partir de notre modèle spatial, nous avons été à même d'envisager un processus complet de réarrangement ionique lors de la transition de phase grenat + magnétite. Ce processus est relativement complexe puisqu'il n'est que partiel et qu'il se différencie en fonction de la nature et de la position des ions. Toutefois, nous avons montré comment, du point de vue géométrique, les lois particulièrement simples auxquelles obéissaient le réarrangement des ions Fe^{3+} le rendaient très crédible. Nous voudrions pour conclure cette analyse de modèle insister sur les paramètres stériques et montrer que l'ensemble du processus est bien compatible avec ces paramètres.

Il apparaît en effet, d'après les modèles de boules que les ions Fe^{3+} de petite taille (r = 0,67 Å) et très mobiles situés dans le plan (110) se trouvent dans un corridor constitué d'ions O^{--} de grande taille (r = 1,32 Å) et par conséquent peu mobiles. Ces ions Fe^{3+} se réarrangeront volontiers à l'intérieur de ce corridor, par exemple, à la suite d'un léger excès d'ions Fe^{3+}. Une fois obtenue la configuration du sous-réseau des ions Fe de la magnétite, pour aboutir à la structure globale de la magnétite, les ions O^{--} étant donné leur faible mobilité devront se réarranger à leur tour suivant le schéma correspondant à une dépense d'énergie globale minimum, ce qui est bien le cas du mécanisme de shuffle.

CHAPITRE VI

ANALYSE DU MODELE IONIQUE DE GERMINATION HETEROGENE DE LA MAGNETITE EN MICROSCOPIE ET MICRODIFFRACTION ELECTRONIQUE

Nous avons observé (Chap.IV) en microscopie électronique, un processus hétérogène de germination de la magnétite dans une matrice grenat, qui se traduit par l'apparition de zones de germination au sein desquelles se forme la magnétite. Par ailleurs, à partir d'un modèle spatial nous avons établi un modèle composite de processus ionique de germination de la magnétite.

Il était dès lors intéressant d'essayer de faire une analogie entre le modèle géométrique et les observations expérimentales, la finalité étant double :

1/ Confirmer la validité du modèle ;
2/ Utiliser la microscopie et la microdiffraction électronique pour obtenir des indications très précises sur les réarrangements ioniques.

Nous avons d'abord cherché à obtenir une confirmation de la validité de notre modèle à l'échelle macroscopique.

VI.1. Direction de contrainte préférentielle

Un réarrangement ionique au voisinage des plans (110) doit se traduire, à l'échelle macroscopique par un effet de contrainte sur la matrice perpendiculairement à ces plans.

En microscopie électronique un tel effet de contrainte donnera lieu à un contraste lenticulaire schématisé dans la Figure VI.1. On voit qu'il existe une ligne de non-contraste perpendiculaire à la direction de contrainte

Figure VI.1 Contraste lenticulaire

Nous avons donc été amenés à étudier l'apparition de ce contraste sur les images électroniques en liaison avec l'apparition des zones de germination. La Figure VI.2 montre un exemple de ce contraste.

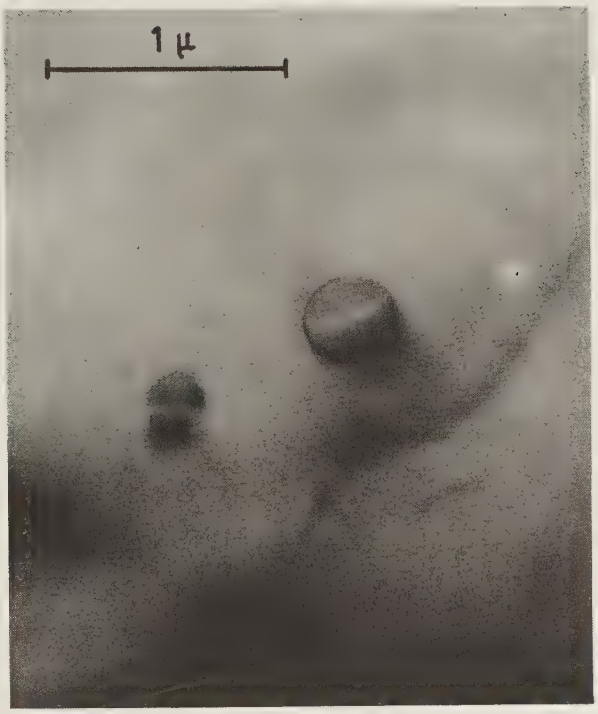


Figure VI-2 : Effet de contrainte au coeur d'une zone de germination

On note que :

1/ Ce type de contraste n'apparaît jamais sur la matrice en dehors des zones de germination ;
2/ Ce contraste apparaît essentiellement au coeur des zones de germination ;
3/ La direction de contrainte perpendiculaire à la ligne de non-contraste est bien perpendiculaire au plan {110} (Fig.VI.3.).

Ces observations confirment l'existence d'un réarrangement ionique autour de (110). D'autre part, elles fournissent plusieurs indications précieuses sur le processus ionique de germination à envisager. En effet, l'apparition d'une zone de contrainte au coeur de la zone de germination avant l'apparition de la magnétite corrobore l'hypothèse d'une germination en deux temps.

1/ Premier réarrangement ionique qui correspond à l'apparition de zones de germination;
2/ Deuxième réarrangement ionique au coeur de la zone de germination qui autorise finalement la germination de la magnétite.

Par ailleurs, il est certain que les contraintes exercées par les ions Fe sur la matrice, conformément à notre modèle géométrique, seront très faibles (cf. chap.V.6.). Par contre, les contraintes exercées lors du réarrangement des ions O^{--} seront fortes. Il apparaît ainsi que le contraste lenticulaire au coeur des zones de germination pourrait être dû essentiellement au réarrangement des ions O^{--} , et par contre-coup, on est en droit d'admettre que le contraste à la périphérie des zones de germination correspondrait notamment au réarrangement des ions Fe.

Nous sommes donc conduits tout naturellement à analyser le plus finement possible le contraste à la périphérie de zones de germination afin d'obtenir le maximum d'informations sur le phénomène physique qu'il traduit.

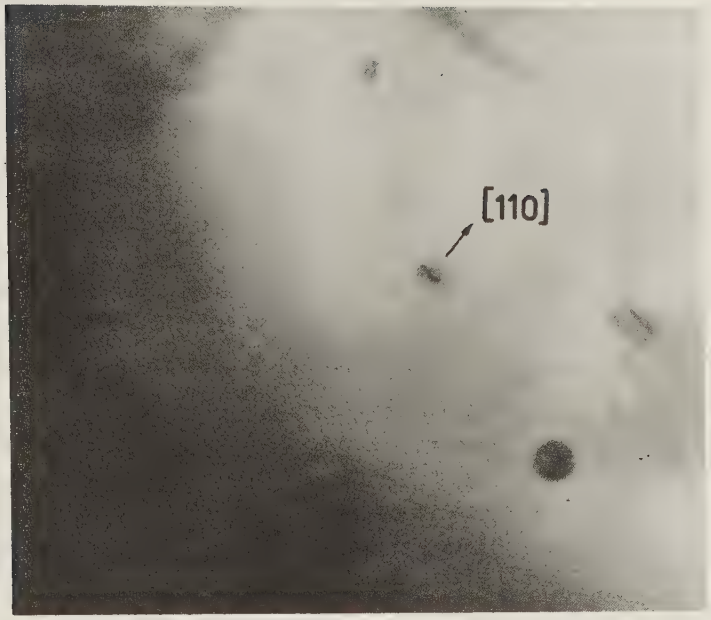


Figure VI-3 : Direction de contrainte au coeur d'une zone de germination

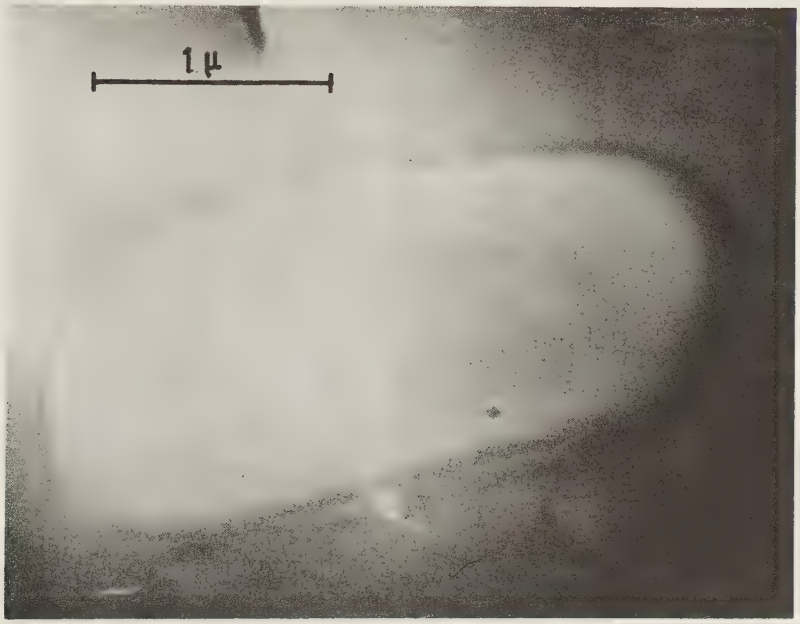


Figure VI-4 : Zone de germination (contraste)

VI.2. Interprétation du contraste de l'image électronique à la périphérie des zones de germination

VI.2.1. Nature du contraste

Le contraste obtenu à la périphérie des zones de germinations se présente très généralement sous l'aspect de la Figure VI.4. La zone de germination est séparée de la matrice par un ruban de largeur variable <2000 Å, limité par deux franges de contraste assez diffus qui peuvent être confondues. Si l'on fait varier l'orientation de l'échantillon, on peut obtenir un système de franges tel que celui de la Figure VI.5.

L'analyse du système de franges, basée sur la comparaison des images obtenues, pour le même vecteur de diffraction $\vec{g}$ en fond clair (faisceau transmis) et en fond noir (faisceau diffracté) : (Fig.VI.5.) montre que le système des franges est symétrique en fond clair et asymétrique en fond noir. De plus, quand l'épaisseur augmente, les nouvelles franges se forment au centre du système. Enfin, lorsque l'on fait varier la tension d'accélération, on trouve que la largeur de l'interfrange varie également. Il ne s'agit donc pas de frange de moiré. Le contraste est du même type que celui d'un système de frange α ou de frange $\alpha - \delta$ à caractère α prédominant. Les franges $\alpha - \delta$ correspondent à une variation de l'écart à l'interférence en plus du déphasage. La variation de l'écart à l'interférence peut être dûe soit à une variation de paramètre soit à une désorientation des plans réfléchissants. Les zones de germination présenteront donc un déphasage par rapport à la matrice et, étant donné que les diagrammes de sélection d'aire n'indiquent pas de variation de paramètre, on peut s'attendre à ce qu'elles présentent également une légère désorientation des plans réfléchissants.

De toute façon, quelles que soient la nature et l'origine du système de franges, celui-ci implique nécessairement des taches supplémentaires dans le réseau réciproque. Or, les différents diagrammes (Fig.VI.6.) ne révèlent aucune tache supplémentaire sur des aires de diffraction inscrites dans les zones de germination. Cette absence de taches supplémentaires peut s'expliquer de deux façons :

1/ L'intensité de ces taches supplémentaires est très faible par rapport aux taches fondamentales ;

0,5 μ

Figure VI-5 : Système de franges à la périphérie des zones de germination
a) fond clair b) fond noir

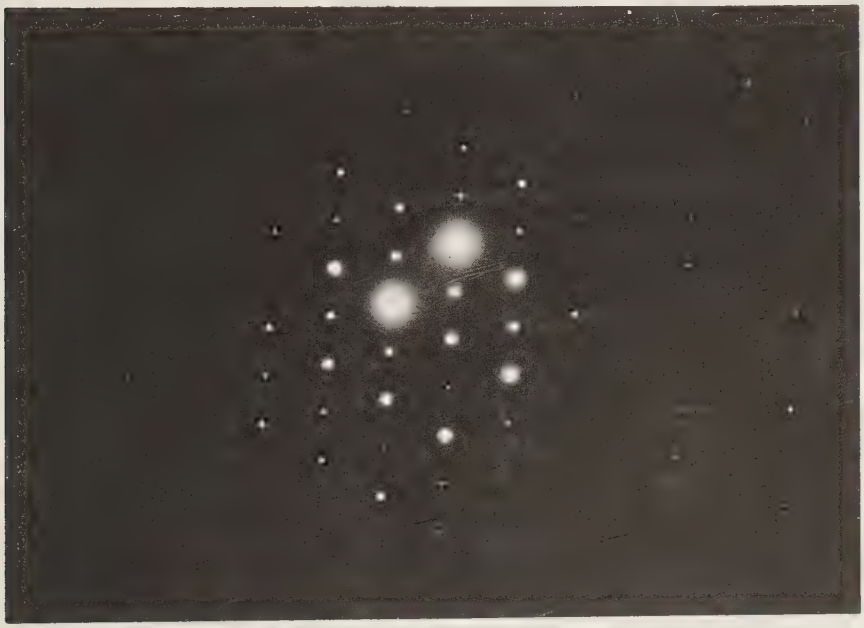


Figure VI-6 : Microdiffraction électronique sur une zone de germination

2/ Les conditions expérimentales ne permettent pas de séparer les taches supplémentaires et fondamentales.

Toutes choses égales par ailleurs, l'obtention de diagrammes de diffraction identiques à l'intérieur de la zone de germination et dans la matrice contigüe est bien compatible avec une modification structurale faible et donc avec un réarrangement ionique du type de celui envisagé pour les ions Fe. La matrice n'est pas modifiée, seule une fraction d'ions au voisinage des plans (110) se réarrange, et la microdiffraction sera vraisemblablement peu sensible à ce réarrangement.

Dans ces conditions, il deviendrait particulièrement intéressant de trouver les conditions expérimentales qui permettent la résolution de ces taches supplémentaires. En effet, l'identification de ces taches devrait nous apporter des indications précises sur les modifications réticulaires dues au réarrangement ionique. A partir de ces indications on peut espérer, par recoupement, mettre en évidence un ou plusieurs vecteurs de déplacement et se fixer pour but, moyennant certaines hypothèses de départ, la résolution de déplacements d'ions.

Pour cette analyse cristallographique nous avons inversé notre démarche. Nous avons pris comme hypothèse physique notre modèle géométrique. Nous sommes donc partis du réseau réel. Nous avons d'abord analysé l'influence des réarrangements ioniques supposés sur la configuration des plans de la maille grenat. A partir des modifications du réseau réel, nous en avons déduit la structure du réseau réciproque. Nous nous sommes alors fixé pour but, après avoir déterminé les conditions technologiques à satisfaire, de mettre au point une méthode expérimentale qui assure la résolution de cette structure.

VI.2.2. Influence du réarrangement des ions Fe^{3+} sur la configuration des plans de la maille grenat

Les différents déplacements des ions Fe vont donner lieu à la création de nouveaux plans

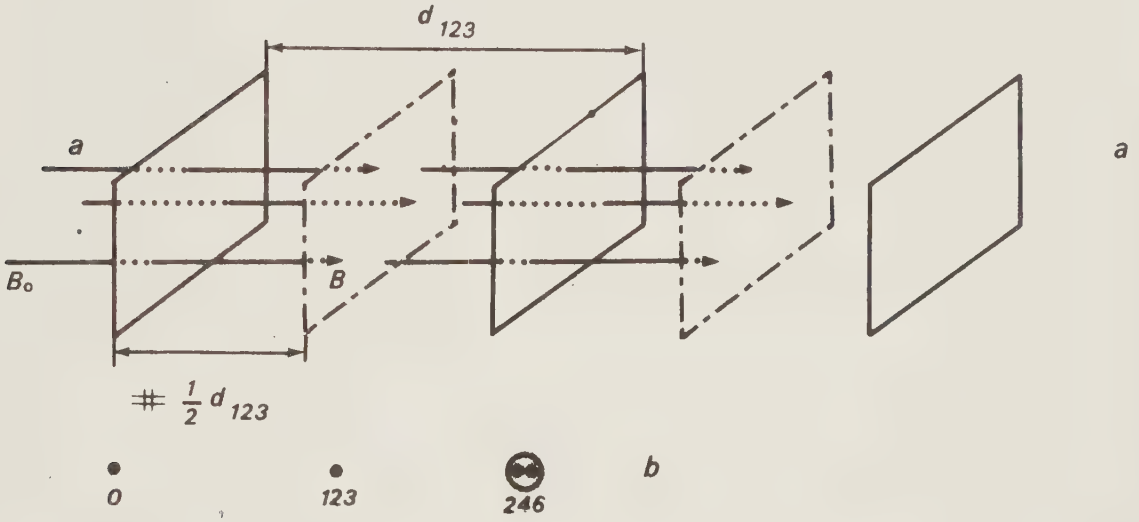


Figure VI.7 Création de plans correspondant aux déplacements d'ions $\overrightarrow{B_o B} = \frac{a}{16}$ *<123>*

a) réseau réel

b) réseau réciproque

La Figure VI.7 montre un exemple de création de plans due aux déplacements de certains ions suivant le vecteur

$$\overrightarrow{B_o B} = \frac{a}{16} \quad <123>$$

L'environnement en ions O^{--} est différent pour un plan régulier (123) de la structure grenat et pour un plan médian créé après réarrangement

ionique des ions Fe. La position de ces nouveaux plans présentera donc un léger écart par rapport à la position réticulaire $\frac{d}{2}_{123}$.

Dans le réseau réciproque les taches 246 ; 4, 8, 12 seront dédoublées (Fig. VI .7.b). Nous analysons en détail l'influence de ces différents déplacements dans l'annexe C.

Dans le réseau réel on trouve qu'il y a création de nouvelles périodicités de plans très voisines de :

$$\frac{1}{4}\,d_{100}\,,\quad \frac{1}{4}\,d_{110}\,,\quad \frac{1}{2}\,d_{112}\,,\quad \frac{1}{2}\,d_{123}\,,\quad d_{111}\ \text{et}\ d_{210}$$

On en déduit que dans le réseau réciproque les taches 400, 440, 224, 246, 222 et 420 seront dédoublées.

VI.2.3. Détection des taches dédoublées

Quand les taches supplémentaires d'un diagramme de microdiffraction électronique correspondent à des plans simples (comme c'est le cas pour des domaines antiphases) elles sont situées sur des rangées simples de taches fondamentales. Il suffit alors de surfocaliser le faisceau, avec un temps de pose suffisant pour obtenir des taches de surstructure sur des diagrammes simples.

Par contre, quand les taches supplémentaires sont dues à des plans plus compliqués de densité atomique faible comme il peut arriver dans des phénomènes complexes comprenant des réarrangements ioniques ou atomiques ou du shuffle, on ne connait pas la position spatiale des taches supplémentaires et de plus, elles sont trop faibles pour être observées directement. Par conséquent, la difficulté pour l'observation de ces taches est d'être sûr, en cours d'enregistrement du diagramme, que ces taches supplémentaires sont près de la sphère d'Ewald.

Il s'agissait donc de mettre au point une méthode expérimentale permettant de réaliser cette dernière condition. Dans ce but, nous avons cherché à adapter la méthode du cristal oscillant à la microdiffraction électronique.

VI.2.4. Méthode du Cristal Oscillant

La méthode du Cristal Oscillant autorise une variation très lente de l'écart à l'interférence pour l'onde diffractée principale. Dans ces conditions, il est possible de contrôler la position des taches supplémentaires par rapport à la sphère d'Ewald avec une très grande précision.

VI.2.4.A. Rappel sur la méthode du Cristal Oscillant

Lorsqu'un cristal oscille autour d'un axe donné, le réseau réciproque de ce cristal oscille autour du même axe (Fig.VI.8)[1,2]. Les taches du réseau réciproque décrivent des arcs de cercle centrés sur l'axe de rotation et contenus dans des plans normaux à cet axe. Les taches du diagramme seront obtenues à l'intersection avec la sphère d'Ewald. Pour que l'interprétation des diagrammes soit simple, il faut que l'amplitude d'oscillation soit suffisamment faible pour qu'à tout arc de cercle on associe une tache et une seule.

VI.2.4.B. Description de la méthode du Cristal Oscillant en microdiffraction électronique.

La méthode du Cristal Oscillant en microdiffraction électronique consiste à orienter une aire, où l'on prévoit un réarrangement ionique (zone de germination), au moyen d'une projection stéréographique. Quand on a obtenu une orientation donnant un contraste de frange à la périphérie de la zone de germination, on règle la hauteur de l'échantillon de manière à ce que l'aire sélectionnée reste identique à elle-même en cours d'oscillation.

Il faut également contrôler quelle est l'amplitude permise avec une même onde diffractée (même contraste de frange éclairée). L'amplitude ainsi permise est pratiquement $\leqslant 2°$. On repère les positions extrêmes sur les verniers du mouvement d'inclinaison. On peut dès lors enregistrer sur une plaque photographique le diagramme obtenu par oscillation de l'échantillon autour de l'axe de rotation. Cet axe a été préalablement repéré sur l'écran, par rapport à la position des plaques photographiques au moyen des lignes de Kikuchi. Les diagrammes sont réalisés

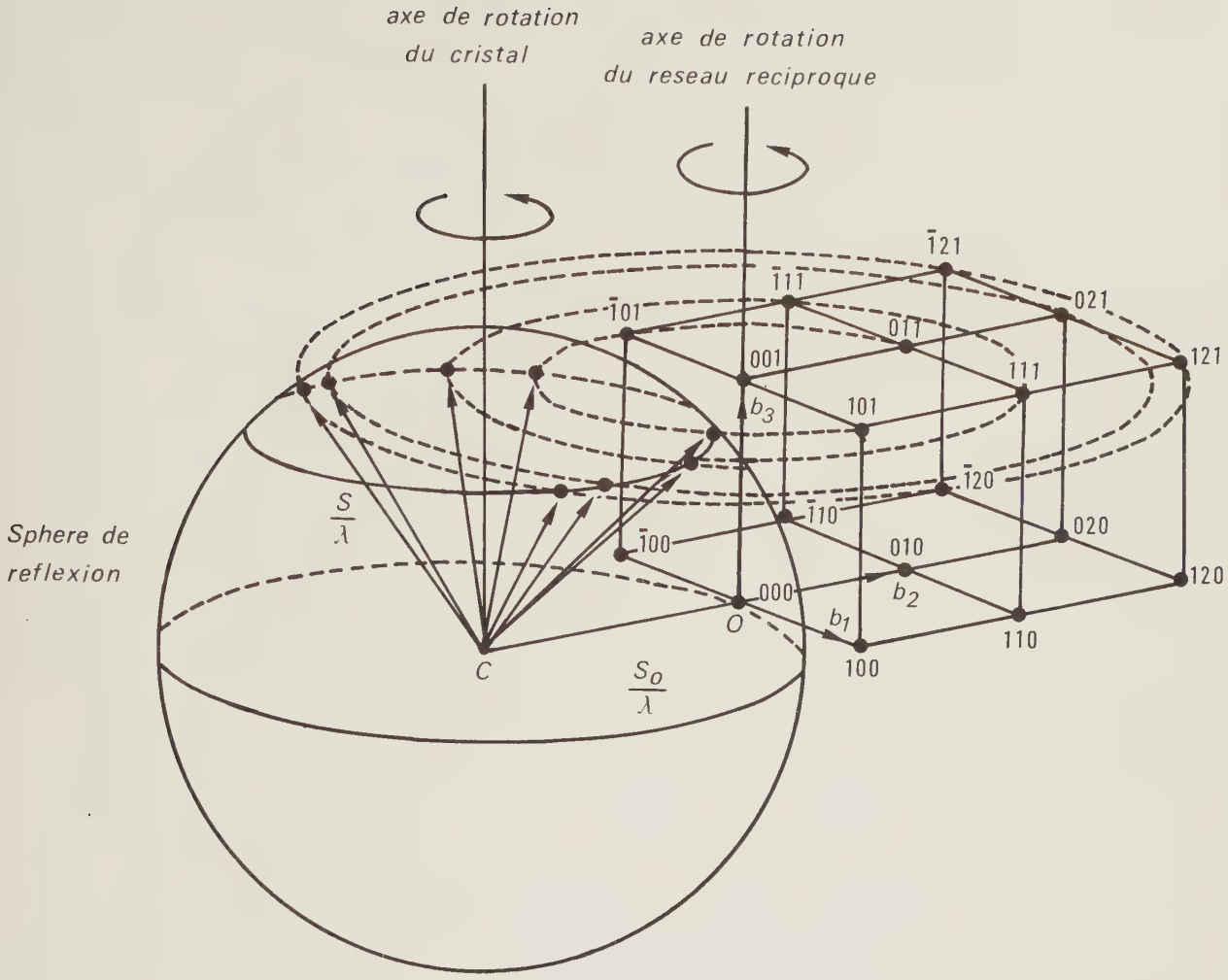


Figure VI.8 Méthode du cristal oscillant

en surfocalisant au maximum le faisceau électronique afin que la définition des taches de diffraction soit aussi fine que possible. Les temps de pose devront être supérieurs à 10 minutes.

VI.2.4.C. Conditions technologiques d'application à la microdiffraction électronique.

Etant donné la très faible intensité des taches de diffraction supplémentaires recherchées, la méthode nécessite une parfaite définition de ces taches. Celà implique trois conditions :

1/ Une définition de l'axe de rotation aussi parfaite que possible. Cet axe doit couper l'échantillon au centre de l'aire de microdiffraction de manière à ce que cette aire reste identique en cours de rotation, c'est-à-dire qu'il n'y ait aucune variation du réseau réel.

2/ Une parfaite stabilité de la platine goniométrique et du système électronique en raison du temps de pose très long (15 minutes) imposé par la faible intensité des taches recherchées.

3/ Une parfaite reversibilité du système mécanique de rotation. En effet, la démultiplication de la vitesse de rotation n'est pas assez grande pour autoriser une rotation unique pendant un long temps de pose. C'est pourquoi il est nécessaire d'utiliser un mouvement oscillant.

La réalisation de ces trois conditions est technologiquement délicate.

VI.2.4.D. Conditions expérimentales

Cette méthode nécessite, en plus des conditions technologiques précédemment établies, un très grand soin dans la mise au point de l'image et de la microdiffraction. En effet, si les taches de diffraction ne sont pas parfaitement au point à la focalisation, lors de la surfocalisation, on peut avoir une "striction" des taches et être conduit à une interprétation erronée.

Nous avons utilisé un microscope électronique Jeol 100 C. Tous les diagrammes de microdiffraction ont été réalisés à 100 KV. Nous avons sélectionné des aires de 0,6 μ de diamètre (diaphragme de sélection de diamètre Ø = 20 μ). Le déplacement mécanique de l'échantillon est de 30 Å/mn, ce qui correspond à un déplacement maximum de 450 Å pour un temps de pose de 15 minutes, soit une variation d'aire relative $\Delta S = 1/100$. Le déplacement de l'image est de 120 Å par degré, ce qui donne un déplacement maximum de l'image de 170 Å pour une rotation de 1,5°, ce qui est négligeable. La vitesse de rotation de l'échantillon est $\simeq 1°/mn$.

VI.2.5. Diagramme de Cristal Oscillant :

Les Fig. VI.9 à VI.15 donnent différents exemples de diagrammes obtenus par la méthode du Cristal Oscillant.

Sur ces diagrammes sont représentés l'axe de rotation, la direction du faisceau électronique ainsi que l'angle entre cette direction et la direction <111> ou <210> voisine. Les taches dédoublées sont encerclées.

VI.2.5.A. Conditions d'observation des taches dédoublées :

On n'observe un système de franges dans le réseau réel, et par conséquent des taches dédoublées dans le réseau réciproque, que pour des orientations particulières du faisceau électronique par rapport à la lame cristalline. Les orientations favorables utilisées sont présentées dans le tableau ci-dessous :

Tableau VI.1 : Observation des taches dédoublées
Orientations favorables du faisceau électronique par rapport au plan moyen de la lame.

Direction du faisceau électronique	Angle entre la direction du faisceau électronique et :	
$[1\bar{1}1]$	$[1\bar{1}1]$	0°
$[\bar{7},11,\bar{9}]$	"	10°
$[5,\bar{7},12]$	"	13°
$[6\bar{3}7]$	"	17°
$[\bar{3}7\bar{5}]$	"	18°
$[1\bar{3}2]$	"	22°
$[1\bar{1},\bar{1},\bar{5}]$	[201]	5°

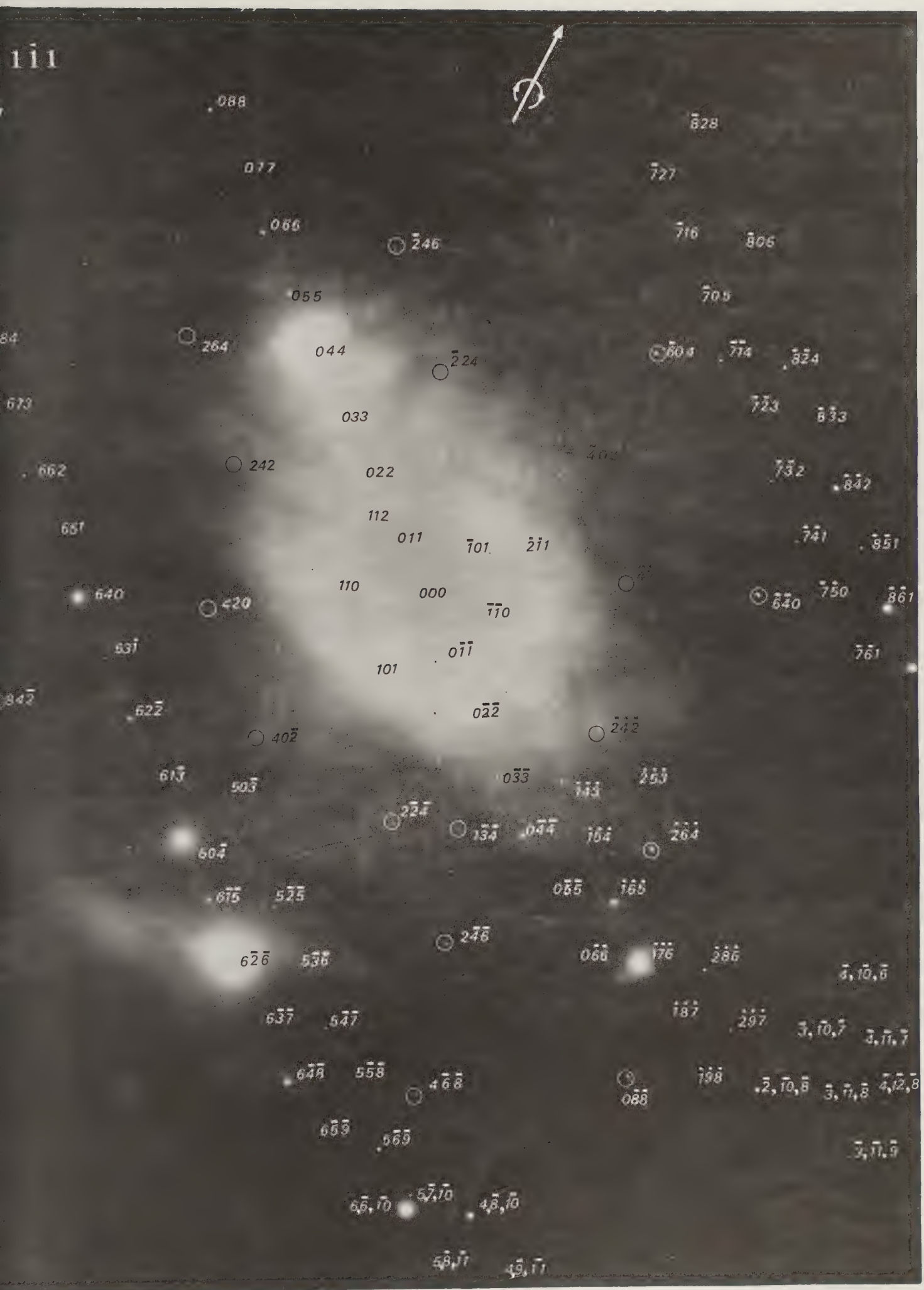


FIG VI.9 MICRODIFFRACTION ELECTRONIQUE (METHODE DU CRISTAL OSCILLANT) x5

FIG. VI.10 MICRODIFFRACTION ELECTRONIQUE (METHODE DU CRISTAL OSCILLANT) x5

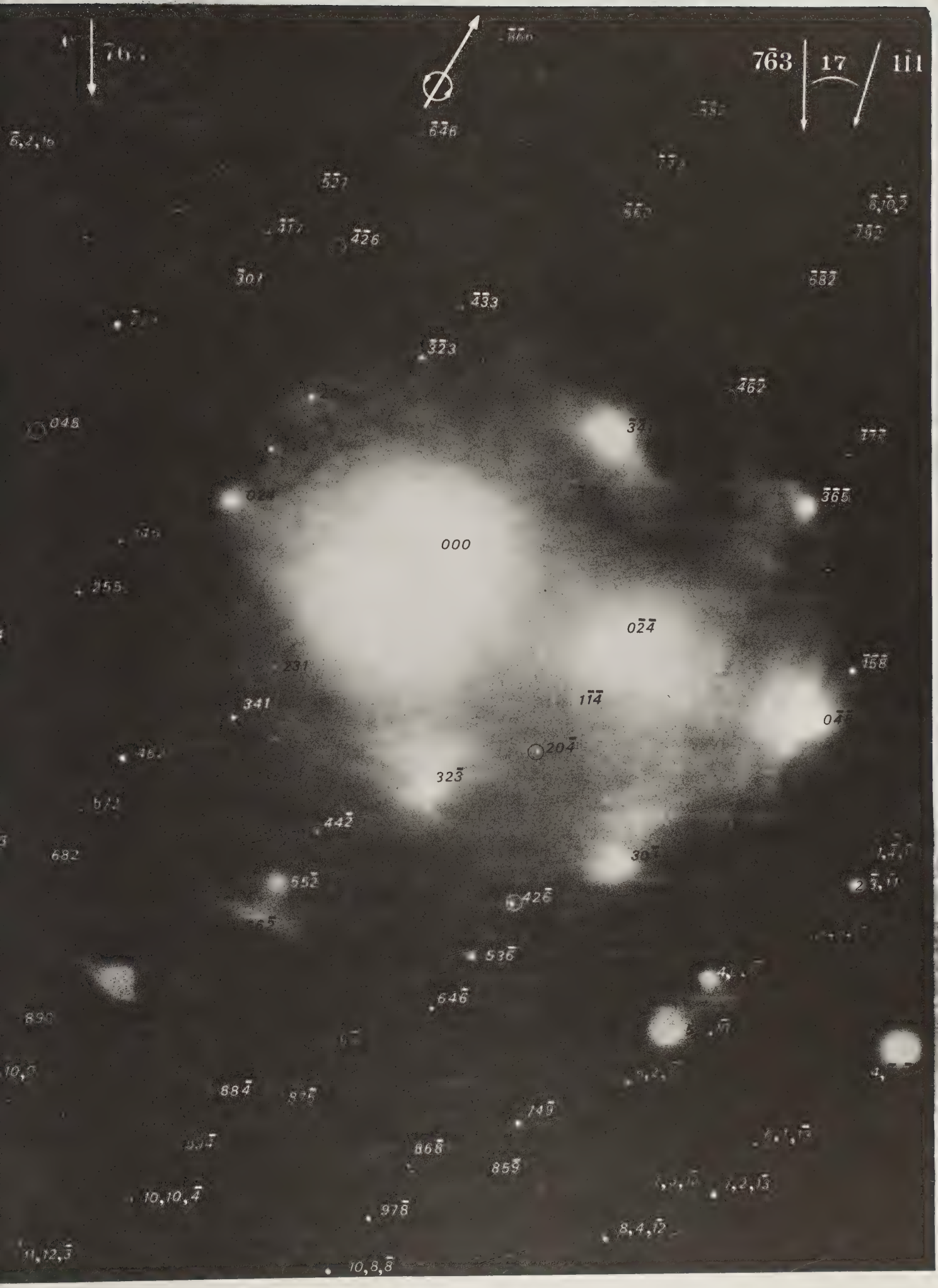


FIG VI. 11 MICRODIFFRACTION ELECTRONIQUE (METHODE DU CRISTAL OSCILLANT) x5

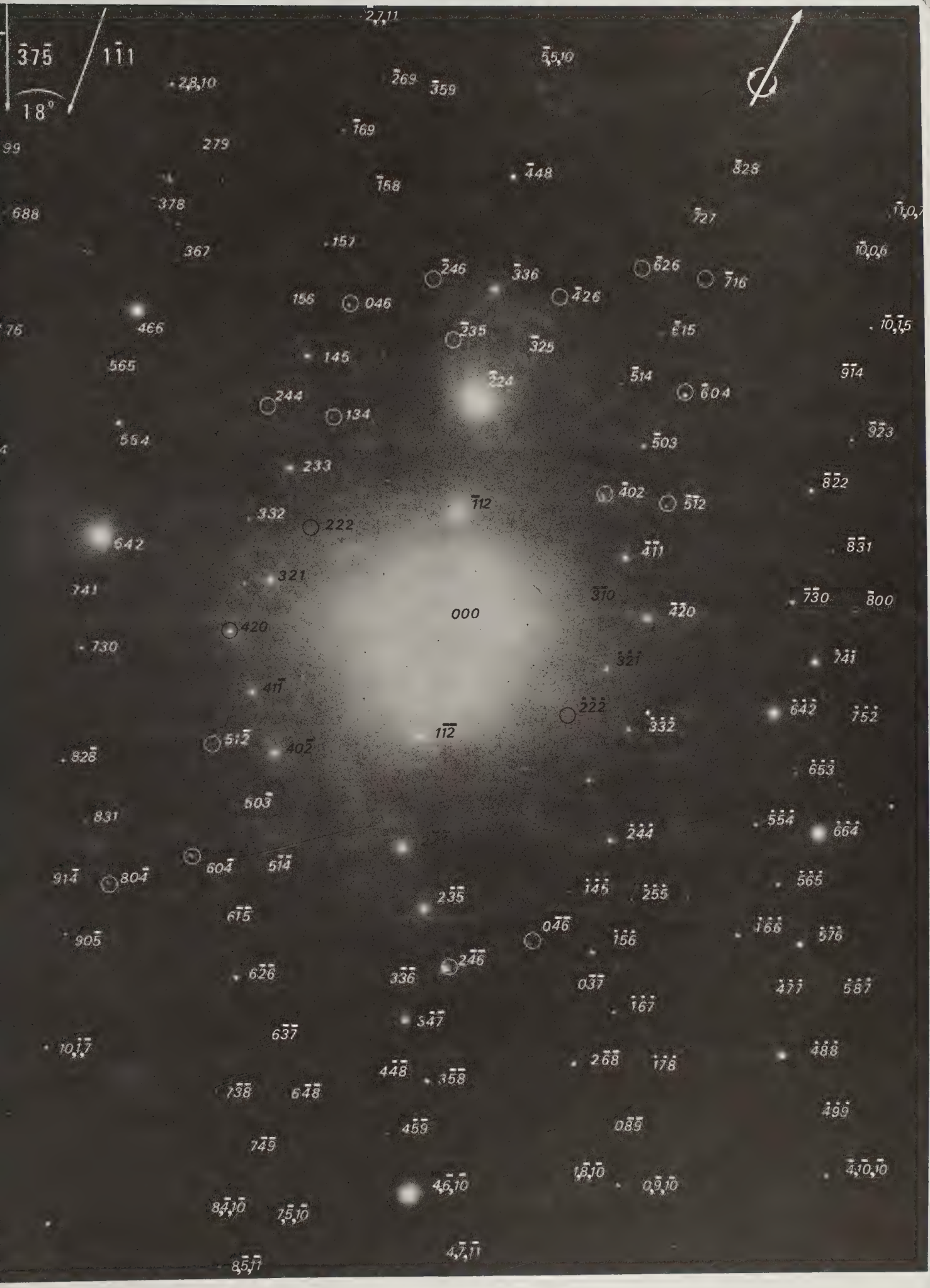


FIG VI.12 MICRODIFFRACTION ELECTRONIQUE (METHODE DU CRISTAL OSCILLANT) x5

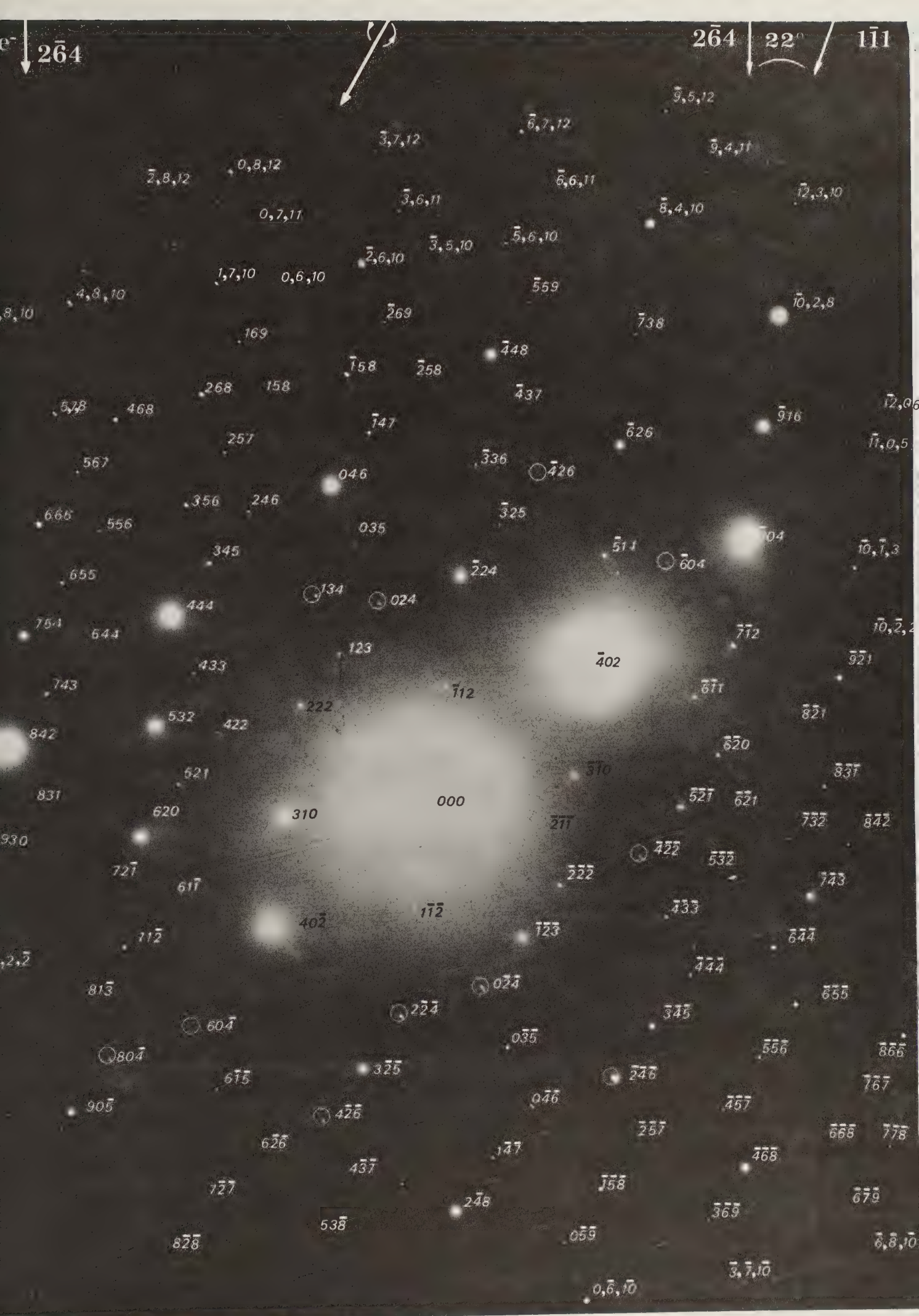

2$\bar{6}$4
22°
1$\bar{1}$1
000
310
402
024
444
224
604
804
246
426
257
147
437
468
158
258
448
269
559
738
916
626
336
325
511
712
831
621
532
422
222
112
211
123
433
743
644
655
345
035
046
147
257
337
668
778
879
369
059
538
828
248
727
905
615
726
617
813
930
842
754
567
666
556
655
743
433
123
112
402
222
422
532
621
620
310
831
842
732
521
831
921
821
620
712
671
604
511
224
134
024
444
644
754
345
035
046
257
147
437
727
538
828
248
369
059
679
778
668
457
468
158
246
325
426
626
615
905
726
617
813
930
842
732

FIG VI.14 MICRODIFFRACTION ELECTRONIQUE (METHODE DU CRISTAL OSCILLANT) x5

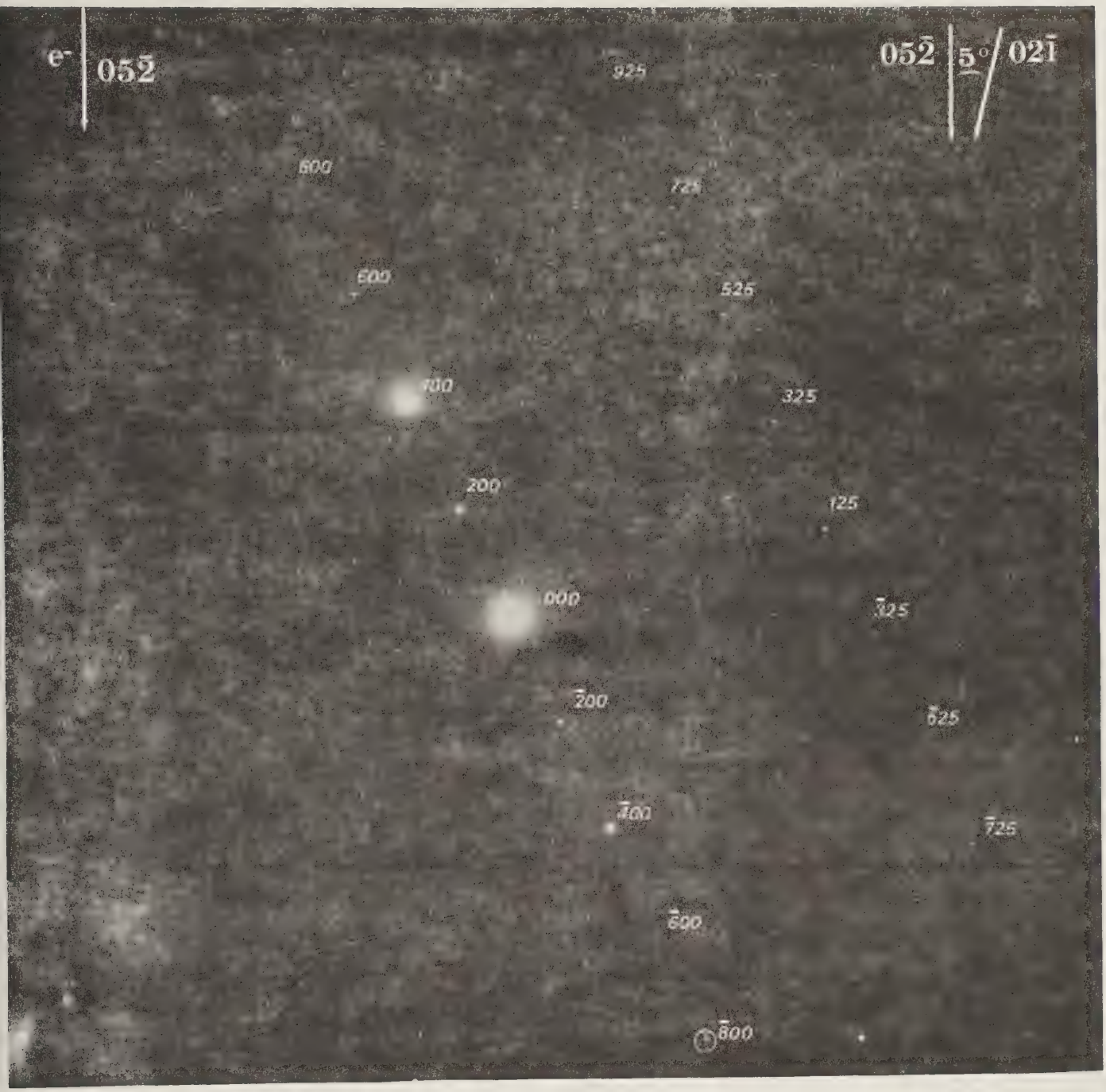


FIG VI.15 MICRODIFFRACTION ELECTRONIQUE x 5

On voit que les taches dédoublées apparaîssent lorsque les sections du réseau réciproque correspondent à des coupes {111} ou {210} c'est-à-dire aux deux familles de plan de réarrangement.

VI.2.5.B. Direction de dédoublement des taches

La direction de dédoublement des taches de diffraction est normale au système de franges conformément au cas des franges $\alpha - \delta$.

VI.2.5.C. Nature des taches dédoublées

Les différents diagrammes et micrographies électroniques montrent que le contraste de franges à la périphérie des zones de germination apparait lorsque l'on utilise un faisceau diffracté intense d'indice 222, 420, 400,440, 422 ou 642. Les franges sont dues au battement entre les deux ondes correspondant au dédoublement de ces taches. Ce dédoublement n'est pas visible en raison de la forte intensité de ces différentes taches, mais il est visible sur les taches d'indice double ou opposé si leur intensité est suffisamment faible. Ainsi, on observe que les taches indexées 048 sur la Fig. VI.11, $0\bar{8}\bar{8}$ (Fig.VI.9), $4\bar{4}\bar{8}$ (Fig.VI.12) $80\bar{4}$ (Fig.VI.13) et $\bar{8}00$ (Fig.VI.15) sont dédoublées.

VI.3. Conclusion

La méthode du Cristal Oscillant nous permet donc d'identifier la nature des taches donnant lieu au contraste de franges à la périphérie des zones de germination. Les taches ainsi identifiées confirment la validité du modèle de réarrangement ionique précédemment établi.

/ CHAPITRE VII /

ROLE DU GADOLINIUM DANS LE PROCESSUS DE GERMINATION HETEROGENE DE LA MAGNETITE DANS UNE MATRICE GRENAT

La microscopie électronique en transmission montre qu'après bombardement ionique, l'épaisseur de la matrice est plus faible sur les zones de germination que sur la matrice (Fig.VI.4.). Cet amincissement préférentiel peut être dû soit à une variation de concentration, soit à une différence de structure (modification réticulaire ou désorientation). La microdiffraction électronique a montré qu'il n'y avait pas de modification structurale importante à l'intérieur des zones de germination. Par conséquent nous pouvons présumer, qu'en plus des réarrangements ioniques, les zones de germination se caractériseront également par une variation de concentration chimique en au moins un des éléments.

Nous nous sommes donc proposés d'analyser les concentrations chimiques à l'intérieur et au voisinage des zones de germination afin de mettre en évidence cette variation de concentration.

VII.1. Analyse de concentration dans des aires submicroniques

L'analyse des concentrations à l'intérieur et au voisinage des zones de germination implique deux impératifs :

1/ Visualiser ces zones, ce qui nécessite l'observation de la lame en microscopie électronique en transmission,en concomittance avec l'analyse de concentration.

2/ Effectuer des analyses chimiques sur des aires submicroniques.

De part et d'autre de la lame, on dispose de deux sources d'analyse chimique :

α) les électrons transmis

β) les rayons X émis

à condition de pouvoir mesurer leur énergie.

La mesure de l'énergie des électrons nécessite un spectromètre d'électrons et l'obtention d'image électronique en énergie implique une méthode de filtrage très compliquée à mettre en oeuvre.
Pour des raisons essentiellement pratiques nous avons opté pour les méthodes d'analyse X.

La mesure de l'énergie des rayons X peut s'effectuer suivant deux méthodes:

- analyse en énergie directement (analyse non-dispersive en longueur d'onde) au moyen d'un détecteur à semi-conducteur.
- analyse en longueur d'onde (analyse dispersive) au moyen d'un cristal analyseur.

La méthode non dispersive en était encore au stade de la mise au point au moment des mesures car si les détecteurs sont performants, les conditions d'implantation sur les microscopes électroniques n'étaient pas encore satisfaisantes en général.

La méthode dispersive est technologiquement délicate étant donné sa grande sensibilité à la géométrie de l'ensemble échantillon-détecteur. Elle a pu être résolue grâce aux travaux de Duncumb [2].

Nous nous proposons dans ce chapitre de décrire nos expériences d'optimisation pour la méthode d'analyse X non dispersive, de comparer les méthodes dispersives et non-dispersives, d'exposer les résultats concernant les zones de germination et leur incidence sur l'analyse détaillée du processus de germination.

VII.2. Analyse X non-dispersive sur lame mince en microscopie électronique

VII.2.1. Principe :

L'analyse X non-dispersive en microscopie électronique (Fig.VII.1.)

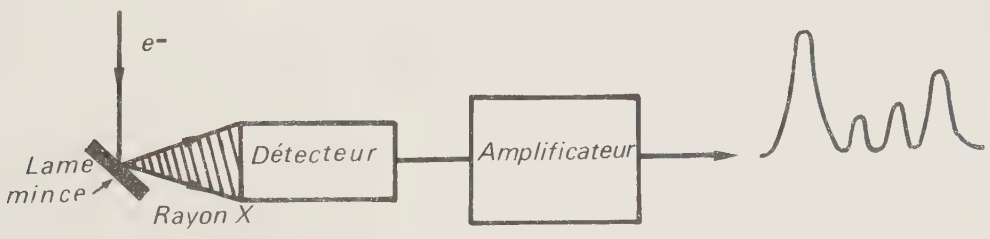


Figure VII.1 Spectromètre X non dispersif

utilise un détecteur semi-conducteur (semicteur compensé au lithium). Un semicteur est constitué par une pastille semi-conductrice monocristalline placée entre deux électrodes. La polarisation du semi-conducteur permet d'obtenir un courant électron + trou qui transmet une impulsion en borne d'une résistance. Le principe du semicteur est que cette impulsion doit être proportionnelle à l'énergie dissipée par le rayonnement X dans le cristal [3].

Les semicteurs Si - Li (Fig.VII.2)

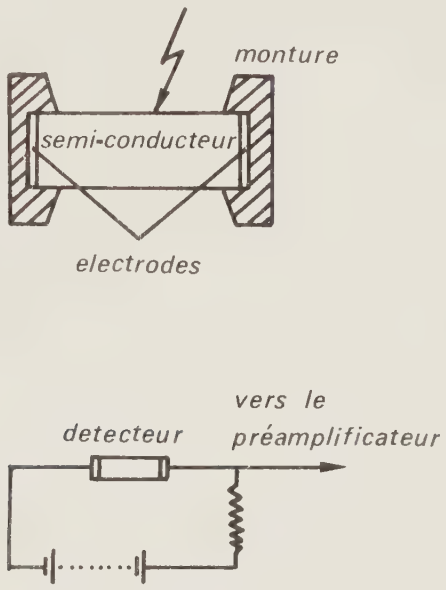


Figure VII.2 Fonctionnement d'un semicteur

utilisent la propriété du lithium élément donneur d'électron, de diffuser assez facilement au sein du réseau cristallin du silicium. L'épaisseur de la zone de charge d'espace se trouve augmentée de toute l'épaisseur de la zone intrinsèque. On pourra ainsi observer des rayonnements X de grande énergie. Ce type de semicteur se caractérisera par une bonne linéarité et une bonne résolution.

VII.2.2. Conditions d'implantation d'un analyseur X non-dispersif sur un microscope électronique en transmission.

Pour que l'analyse X en microscopie électronique donne des résultats corrects, il ne suffit pas de disposer d'un bon analyseur, encore faut-il que la conception du microscope électronique permette d'effectuer cette analyse dans de bonnes conditions.

La détection des rayons X émis par la lame mince en microscopie électronique soulève des difficultés d'ordre technologique et expérimentale.

VII.2.2.A. Technologie de l'analyse X non dispersive

Les deux paramètres essentiels sont :

a) nature et géométrie du porte échantillon : il est indispensable de disposer d'un porte-échantillon ayant un taux d'émission électronique secondaire et X très faible (élément léger) si l'on veut résoudre avec précision le spectre caractéristique par rapport au fond continu.

   D'autre part, la géométrie et la forme des porte-échantillons ainsi que l'environnement de la zone échantillon-détecteur sont particulièrement importants, si l'on veut que l'intensité du faisceau de rayons X, émis par la lame mince, soit suffisante et que le taux d'émission parasite soit faible.

b) distance échantillon-détecteur :

   Il est indispensable de diminuer au maximum la distance échantillon détecteur afin d'augmenter l'angle solide du faisceau X et de limiter la part du fond continu dû aux émissions d'électrons secondaires et de rayons X parasites.

VII. 2.2.B. Conditions expérimentales

Dans le cas des métaux ou alliages, il est pratiquement toujours possible d'analyser tous les éléments et par conséquent d'obtenir des concentrations absolues. Par contre, dans le cas des oxydes l'impossibilité

de doser l'oxygène sans l'utilisation d'une technique de filtrage de Ross très compliquée à mettre en oeuvre [1] fait que l'on ne peut obtenir que des concentrations relatives.

Pour effectuer des mesures comparatives, il est nécessaire d'analyser chaque fois la même quantité de matière.

a) Quand on opère sur la matrice, deux méthodes sont utilisables :
   - l'analyse à épaisseur constante,
   - l'analyse à concentration constante en un élément.

   La première méthode nécessite l'observation des franges d'égale épaisseur sur la zone étudiée, ce qui impose une tension d'accélération des électrons assez élevée $\geqslant$ 80 KV .

   La deuxième méthode est très pratique quand on analyse plusieurs éléments. En effet, elle permet d'opérer à 50 KV et on observe expérimentalement que pour des énérgies décroissantes, le rapport intensité des pics caractéristiques - bruit de fond devient plus favorable.

b) Quand on opère sur des zones où la concentration des éléments est différente de celle de la matrice, il est nécessaire de combiner les deux méthodes :

   - à concentration constante en un élément, afin de comparer les concentrations dans la matrice et dans le domaine analysé ;
   - à épaisseur constante, afin de pouvoir analyser les variations de concentration à l'intérieur du domaine analysé.

VII.2.3. Optimisation des conditions d'implantation d'un analyseur non-dispersif sur un microscope électronique.

Afin de déterminer les conditions optimales d'analyse X au moyen d'un semicteur, nous avons effectué une série d'essais sur trois microscopes électroniques différents (Siemens Elmiskop 101 , Philips EM 300, Jeol 100 B). Ces essais ont porté essentiellement sur la nature du porte-échantillon et sur la distance échantillon-détecteur.

VII.2.3.A. Nature du porte-échantillon

Le spectre d'énergie de rayons X est obtenu sur un grenat substitué à l'intérieur d'une zone de germination, en opérant avec un faisceau électronique de diamètre inférieur à 1000 Å, en sonde fixe (on augmente l'excitation de la deuxième lentille du condenseur par rapport aux conditions normales de microscopie). Le porte-échantillon en laiton augmente le bruit de fond et crée des pics parasites si bien que les pics recherchés correspondant aux éléments Fe, Y, Gd se trouvent noyés. Si l'on pulvérise une couche de carbone sur ce porte-échantillon, le gain en sensibilité est très net. Le pic du gadolinium bien que correspondant à une faible concentration (quelques %) ressort nettement.

Avec un porte-échantillon en beryllium (Z = 4) les résultats devraient être très satisfaisants. Toutefois, nous n'avons pu effectuer d'essais à une distance suffisamment rapprochée (c'est-à-dire $\leqslant$ 50 mm) si bien que l'angle solide du faisceau X était trop faible pour obtenir un rapport pic/bruit de fond correct.

VII.2.3.B. Distance échantillon-détecteur

Un collimateur, en graphite, placé devant le détecteur, peut être assez efficace pour diminuer le bruit de fond et les pics parasites. Mais il est alors nécessaire de réduire la distance échantillon-détecteur pour augmenter l'angle solide du faisceau détecté. Nos différents essais ont mis en évidence la très forte influence de cette distance sur la sensibilité de la mesure.

a) si cette distance est $\geqslant$ 60 mm les pics à analyser sont presque tous noyés dans le fond continu ou dans les pics parasites ;

b) à partir de 50 mm le rapport pic/bruit de fond devient acceptable ;

c) à partir de 40 mm, ce rapport devient bon.

Si l'on diminue la distance échantillon-détecteur en dessous de 40 mm on pourra déceler de très faibles concentrations (quelques %) pour presque tous les éléments.

Un microscope électronique autorisant une distance échantillon-détecteur de 20 mm permettrait d'effectuer des analyses chimiques avec une précision de l'ordre de 5 %. Cette analyse qui serait semi-quantitative pour un échantillon massif devient particulièrement sensible si l'on considère que la résolution spatiale de cette méthode correspond au diamètre du faisceau électronique c'est-à-dire qu'elle peut être nettement inférieure à 1000Å.

VII.2.4. Détermination des variations de concentration entre la matrice grenat et les zones de germination en analyse X non dispersive.

La Fig. VII.3.montre le type de spectre obtenu sur la matrice, sur les zones de germination et sur la seconde phase, en prenant comme valeur étalon la concentration en fer dans ces différents sites. Ces spectres mettent nettement en évidence la forte diminution de la concentration en gadolinium à l'intérieur des zones de germination. Par ailleurs les résultats à l'intérieur des secondes phases sont en bon accord avec les résultats de la microsonde électronique (cf.IV.2) : les taux de substitution du fer en gadolinium et yttrium sont très faibles $\leqslant$ quelques %).

Le tableau VII.1. donne les concentrations pondérales obtenues pour différentes zones de germination par comptage ponctuel.

Tableau VII.1.- Concentrations pondérales déterminées par analyse X ponctuelle non dispersive en microscopie électronique

	Fe	Y	Gd	Y + Gd
Zone de germination	34,2 %	31 %	<2 %	<33 %
Matrice contigüe	34,2 %	28,4 %	13,4 %	41,8 %
Zone de germination	34,2 %	35 %	<2 %	<37 %
Matrice	34,2 %	27,8 %	13,9 %	41,7 %
Zone de germination	34,2 %	28,4 %	5,4 %	33,8 %
Matrice	34,2 %	24,8 %	11,9 %	36,7 %

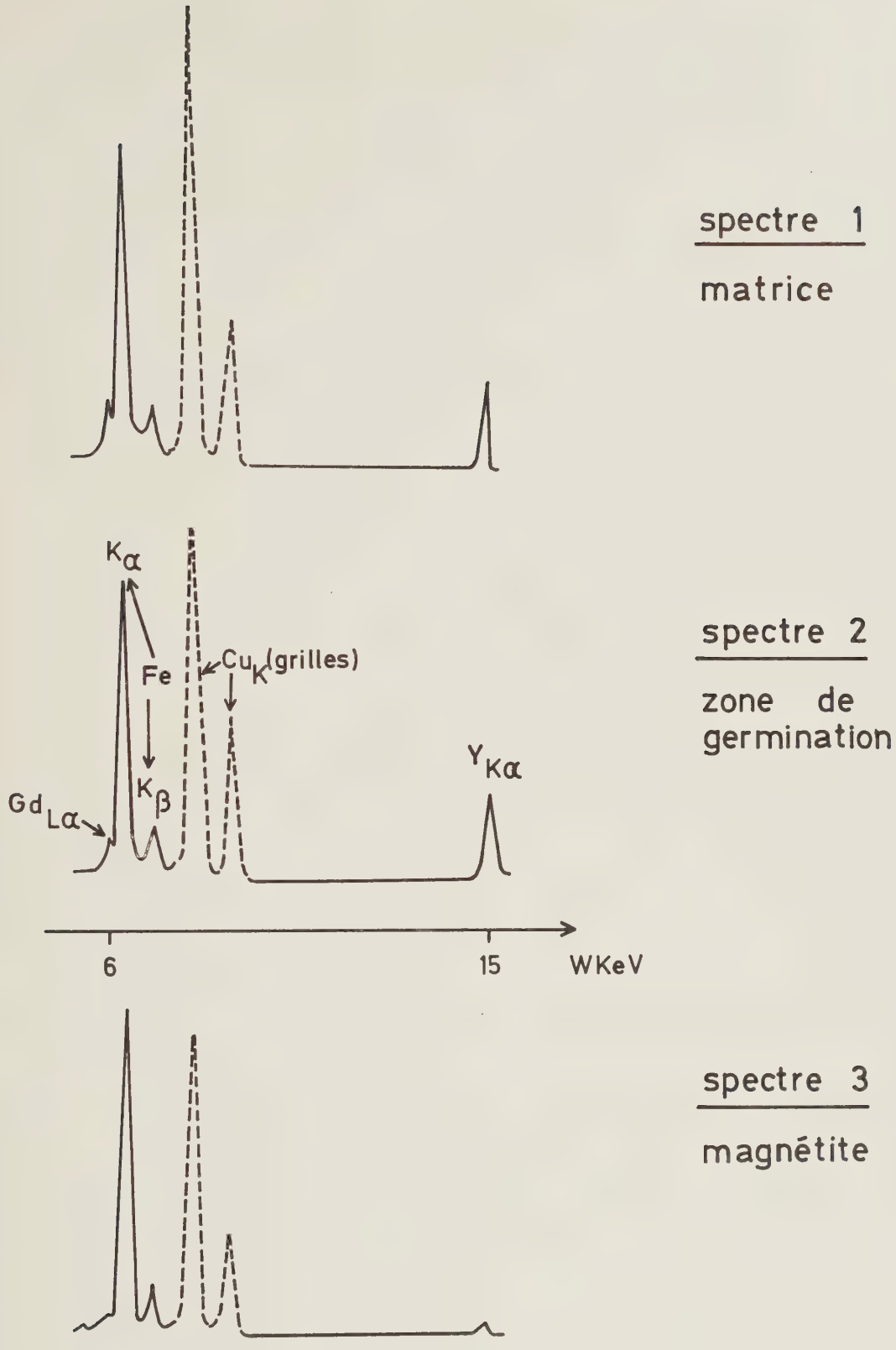


Figure VII.3 Spectres X (analyse non dispersive) en microscopie électronique

(V_{e^-} = 100 kV)

La variation moyenne de la concentration en yttrium (4,5 %) est de l'ordre de l'erreur relative sur la mesure ($\simeq$ 5 %). Par contre, on voit que la diminution de la concentration en gadolinium est très nette (rapport de concentration inférieur à 1/7). Dans le cas de la troisième mesure on peut admettre que la configuration de la zone était telle que le volume de matière générateur de rayons X chevauchait la matrice.

VII.3.Analyse X dispersive sur lame mince en microscopie électronique

VII.3.1. Caractéristiques de cette méthode

L'analyse X dispersive (Fig. VII.4.)

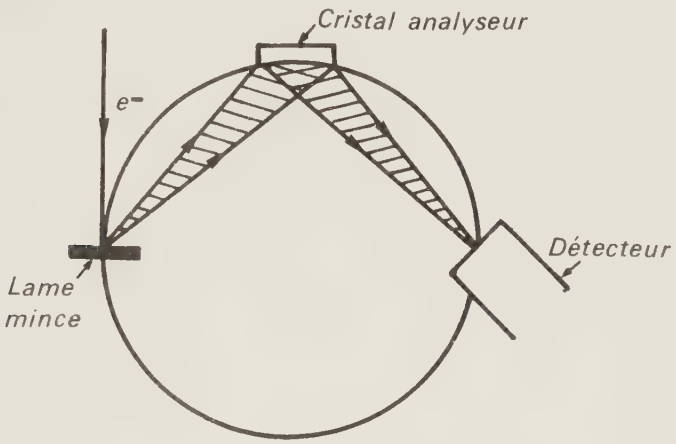


Figure VII.4 Spectromètre X dispersif

utilise un cristal analyseur. On retrouve ainsi les conditions de la microsonde électronique classique à celà près que le spot électronique est plus petit ($\leqslant 0{,}2\,\mu$) et que le matériau à analyser est mince, ce qui change les facteurs correctifs.(4).

Cette méthode est difficile à mettre en oeuvre étant donnée l'importance de la position relative échantillon-cristal pour la sensibilité de la mesure. De plus, l'angle solide du faisceau X étant plus faible qu'en analyse non dispersive, il sera nécessaire d'opérer avec des quantités de matière plus importantes et des intensités plus fortes, ce qui risque d'entraîner une résolution spatiale moindre avec une contamination rapide.

VII.3.2. Expériences

Ces analyses ont été réalisées sur un microscope électronique AEI EMMA IV grâce à l'obligeant concours de M. B. Thomas (I.R.S.I.D.) que nous remercions vivement.

Nous avons utilisé un faisceau électronique de 2000 Å de diamètre. La forte intensité nécessaire en sonde fixe permet de visualiser l'impact du faisceau sur l'échantillon grâce à un effet de contamination très focalisé (Fig.VII.5.). D'autre part, la bonne stabilité du faisceau électronique permet de réaliser des pointés tous les 4000 Å. On obtiendra ainsi des microprofils de concentration d'une très grande précision sur des aires submicroniques telles que les zones de germination étudiées sur le grenat substitué.

VII.3.3. Résultats

Les concentrations en fer et en yttrium ne varient pas d'une manière significative à l'intérieur des zones de germination. La Fig. VII.5 montre un exemple d'analyse sur cette zone de germination. La valeur du rapport des concentrations $\frac{Fe}{Gd}$ est indiquée entre parenthèse à côté de chaque mesure. On peut admettre en considérant les impacts 1, 3, 4, 5, 8, sur un même profil xx' et 12, 13 sur un profil yy' à 90° que la concentration en gadolinium est constante autour de la zone de germination.

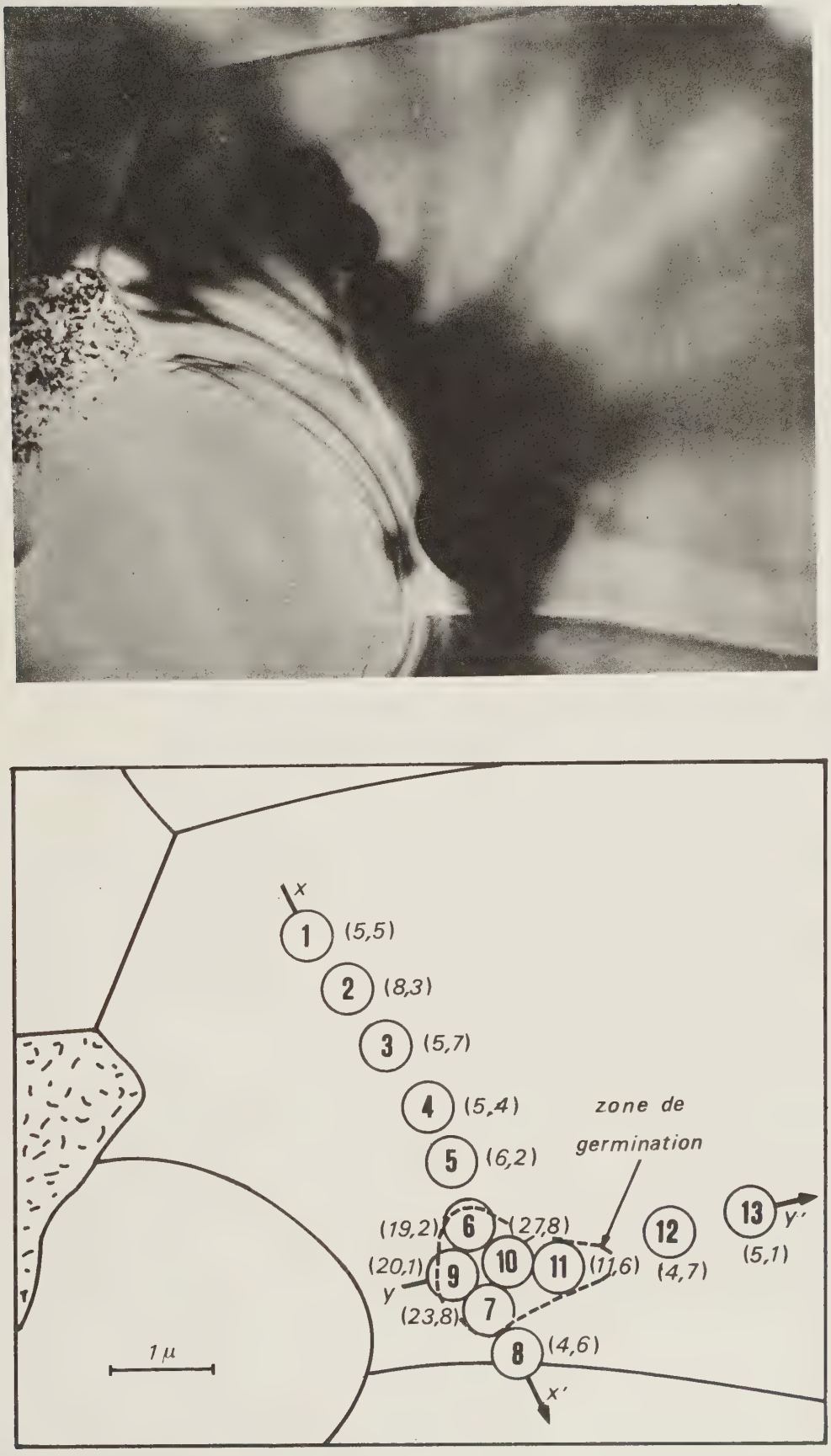


Figure VII.5 Microanalyse X ponctuelle sur une zone de germination en microscopie électronique

A l'intérieur de la zone de germination, les différentes analyses mettent en évidence une très forte diminution de la concentration en gadolinium de la périphérie vers le coeur de la zone (impacts 6-7 suivant xx' et 9-10-11 suivant yy') dans le cas de la figure VII.5. Les microprofils de concentration obtenus à partir de ces analyses (Fig.VII.6)montrent la décroissance très rapide de la concentration en gadolinium à l'intérieur de la zone. Comme les sections analysées ne sont pas des sections diamétrales des zones de germination, on peut donc admettre que la concentration en gadolinium sera nulle au centre de ces zones.

VII.3.4. Comparaison avec les résultats obtenus par analyse X non dispersive.

Dans le cas de notre analyse, il apparaît que la résolution spatiale obtenue par la méthode dispersive est suffisante, de plus la forte intensité nécessaire permet une bonne localisation du faisceau électronique. En ce qui concerne la sensibilité et la précision, la méthode dispersive apparaît évidemment beaucoup plus favorable (rapport intensité du pic-bruit de fond nettement supérieur).

Toutefois, il convient de signaler que l'analyse non dispersive reste une méthode complémentaire indispensable lorsque l'on analyse des échantillons polyphasés car elle permet la détermination rapide de la nature de ces phases (méthode dispersive beaucoup plus longue dans ce cas).

VII.4. Rôle du gadolinium dans le processus de germination hétérogène de la magnétite dans une matrice grenat

Les différents résultats d'analyse X sur lame mince mettent en évidence l'élimination du gadolinium dans les zones de germination. Or, si l'on se réfère à la structure ionique du grenat (§ II.1.2.) on constate que

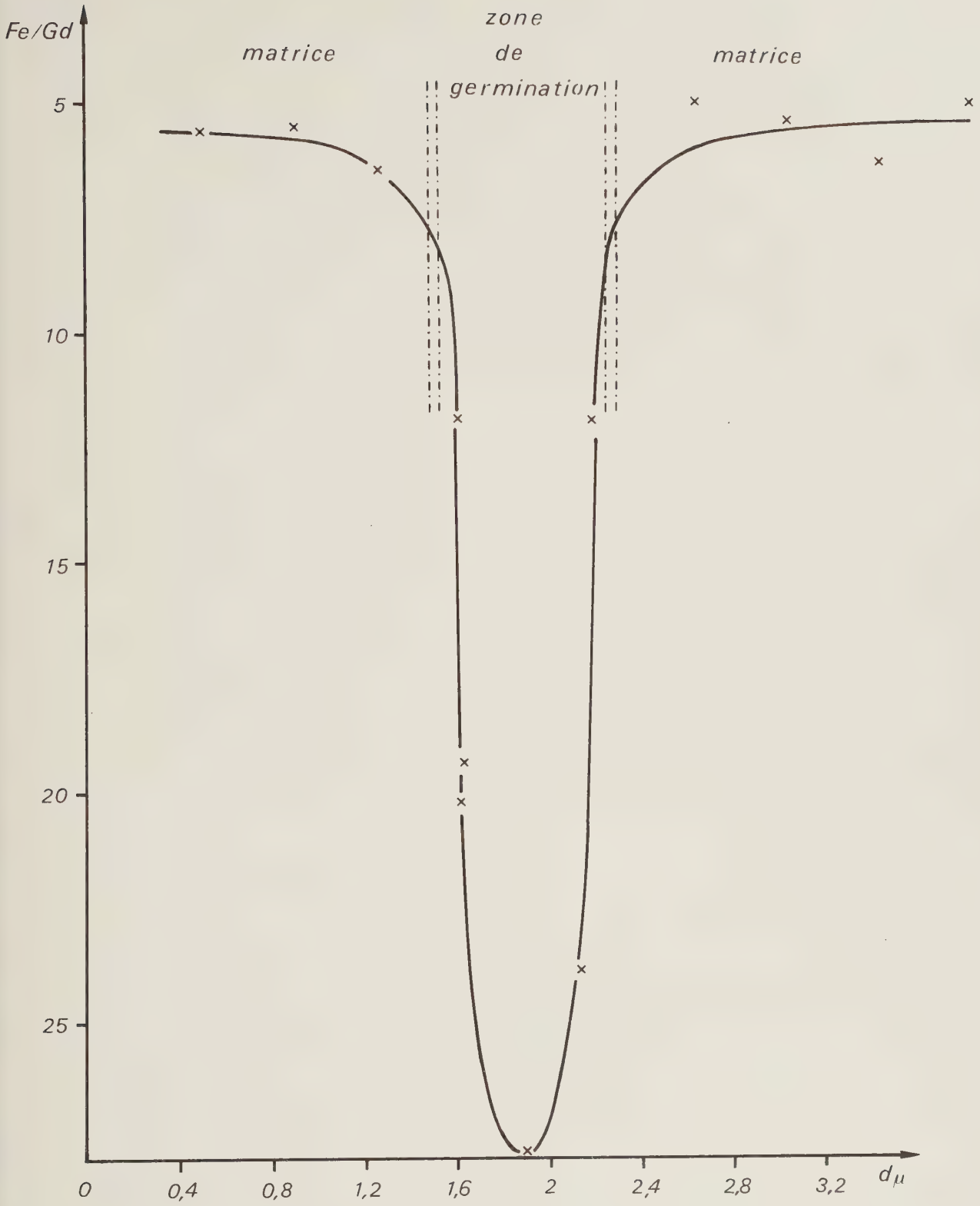


Figure VII.6 Variation de la concentration en gadolinium à l'intérieur de la zone de germination

l'ion Gd^{3+} a une taille très voisine (1,11 Å) de celle du site dodécaédrique (1,15 Å) tandis que l'ion Y^{3+} est plus petit (1,06 Å). On voit que l'ion Gd^{3+} pourra jouer un rôle très spécifique dans le processus de germination. En effet, lors du réarrangement des ions Fe^{3+} au voisinage d'un plan (110), les ions O^{--} ne se déplacent que très légèrement. Ce déplacement est insuffisant pour expulser les ions Y^{3+} hors de leur site mais permet l'expulsion des ions Gd^{3+}. Ainsi, en l'absence du gadolinium le processus ionique de germination hétérogène de la magnétite décrit dans le Chapitre V ne peut avoir lieu. Par contre, en présence de gadolinium le processus peut continuer par le réarrangement des ions O^{--} qui permet l'élimination des ions Y^{3+}.

VII.5. CONCLUSION

Les méthodes d'analyse X en microscopie électronique en transmission nous ont permis de comprendre le rôle du gadolinium dans le processus ionique de germination hétérogène de la magnétite. Il est désormais possible de décrire le processus à grande distance aussi bien qu'à courte distance. A partir du modèle ionique de réarrangement, proposé dans le Chapitre V et des résultats obtenus en microdiffraction électronique (Chapitre VI) et en analyse X sur lame mince nous pouvons proposer une interprétation de la structure des zones de germination.

/ CHAPITRE VIII /

STRUCTURE IONIQUE DES ZONES DE GERMINATION

Nous avons vu que la germination hétérogène de la magnétite dans un grenat de fer et d'yttrium substitué par du gadolinium admettait un processus de prétransformation caractérisé par l'apparition de zones prétransformées. Il est particulièrement intéressant de proposer une interprétation de la structure de ces zones de germination car elle pourrait servir de base à la compréhension des phénomènes de prétransformation ou de réarrangement ionique dans d'autres oxydes.

Afin de définir cette structure nous décrivons,dans un premier temps, le processus ionique de germination à grande distance. Dans un deuxième temps, nous cherchons à savoir si le réarrangement des ions Fe au voisinage des plans (110) diagonaux de la maille peut s'étendre à d'autres plans (110) et décrire l'ensemble des mouvements des ions Fe de la maille grenat lors de la transformation grenat → magnétite.

VIII.1. Processus ionique de germination de la magnétite à grande distance

Le processus ionique de germination de la magnétite dans le Y.I.G. substitué a été décrit dans le Chapitre V. Il comporte le réarrangement des ions Fe au voisinage des plans (110) diagonaux de la maille et le shuffle des ions O^{--} qui aboutiront à la structure de la magnétite dans ces plans (110).

Le processus ionique à grande distance s'explicite à partir du rôle du gadolinium (cf.§ VII.4.). Le réarrangement des ions Fe^{3+} entraîne un léger déplacement des ions O^{--} qui sera suffisant pour expulser les ions Gd^{3+} hors de leur site. Ce départ permettra le shuffle des ions O^{--} et à la suite l'élimination des ions Y^{3+}. La Figure VIII.1 résume les différentes étapes de ce processus ionique

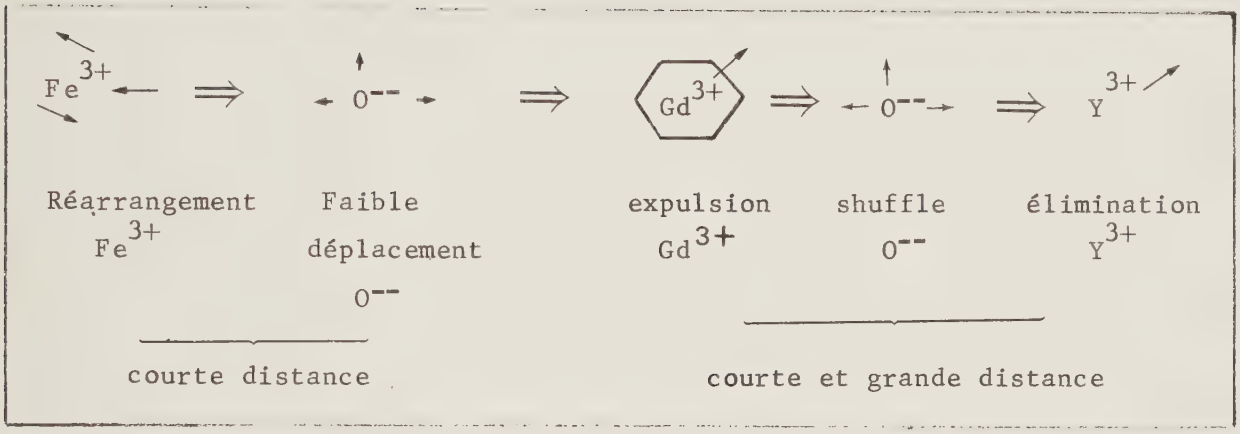


Figure VIII.1.- Processus ionique de germination hétérogène de la magnétite dans le Y.I.G.substitué.

VIII.2. Périodicité du réarrangement des ions Fe

La méthode du Cristal Oscillant et l'analyse X sur lame mince nous ont permis de contrôler la validité de notre modèle ionique de réarrangement des ions Fe au voisinage des plans (110) de cote $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ ou (0,0,0,) suivant [110] . Nous nous proposons dans ce paragraphe d'analyser si ce type de réarrangement peut s'appliquer à d'autres plans (110).

Dans ce but, nous considérerons la Figure VIII.2 qui donne la projection, sur le plan de base (001) du sous-réseau des ions Fe^{3+} du grenat. Si on applique un réarrangement du même type que le réarrangement décrit au Chapitre V aux ions Fe situés au voisinage des plans (110) de cote

$$\frac{1}{2}d_{110},\ d_{110},\ \text{et}\ \frac{3}{2}d_{110}$$

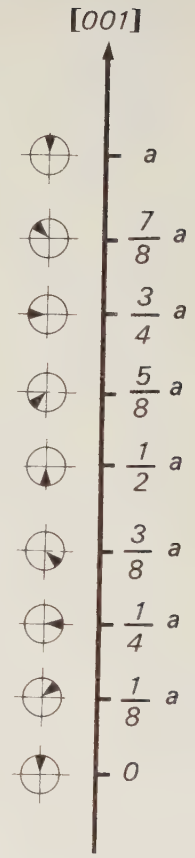
On obtient le schéma global de réarrangement de la fig. VIII.3. la périodicité réticulaire de ces réarrangements est $1/2\ d_{110}$.

VIII.3. Géométrie d'ensemble du réarrangement des ions Fe au voisinage des plans (110) de cote $\frac{n}{2}d_{110}$ ——

Pour décrire la géométrie d'ensemble des réarrangements des ions Fe il est nécessaire de représenter les motifs de réarrangement (cf.§ V.4.2) en projection sur le plan de base.

Nous adopterons pour cette projection le symbolisme $_{A}\diagdown^{B}$; le motif supérieur étant représenté à droite de la trace du plan (110).

Si $A \diagdown^{B} A$ symbolise le réarrangement ionique au voisinage du $\quad\ B$ plan (110), on trouve d'après la Figure VIII.3 que le réarrangement au voisinage du plan (110) de cote $\frac{3}{2}d_{110}$ sera $_{A'}\diagdown^{B'}$ c'est-à-dire symétrique du motif $_{A}\diagdown^{B}$ par rapport au plan (001).



Cote des ions Fe^{3+} suivant [001]

Figure VIII. 2 Grenat : sous-réseau des ions Fe^{3+} projection sur un plan (001)

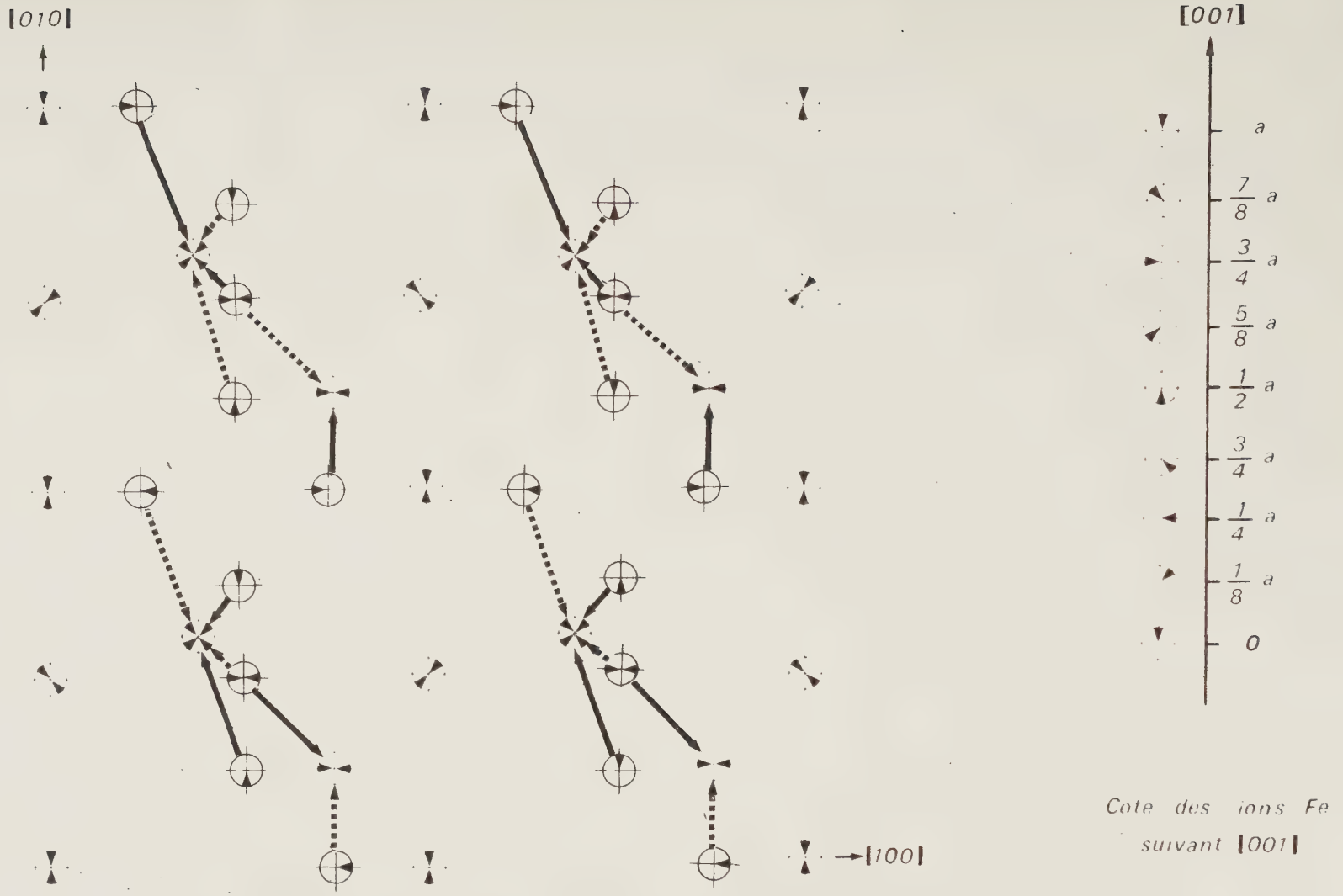


Figure VIII. 3 Grenat : Réarrangement des ions Fe au voisinage des plans (110) de cote $\frac{n}{2} d_{110}$

projection sur le plan de base (001)

On trouve de même que le réarrangement dans le plan (110) de cote $\frac{1}{2}d_{110}$ s'écrira $\overset{A'}{\underset{B}{\diagdown}}$.

Pour des raisons de symétrie on est ainsi amenés à adopter le schéma $A\overset{B}{\underset{B'}{\diagdown}}A$ pour le plan (110) diagonal et on vérifie que ce schéma est en fait le seul qui permette de considérer l'ensemble des déplacements possibles si l'on prend la maille grenat comme cellule unitaire du réarrangement. La Figure VIII.4. donne la configuration d'ensemble des motifs de réarrangement en projection sur le plan (001).

On voit qu'à partir du motif de base $\overset{B}{\underset{A}{\diagdown}}$ l'ensemble des motifs de réarrangement s'obtient par de simples opérations de symétrie par rapport au plan de base.

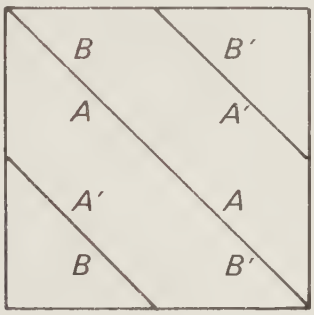


Figure VIII.4.

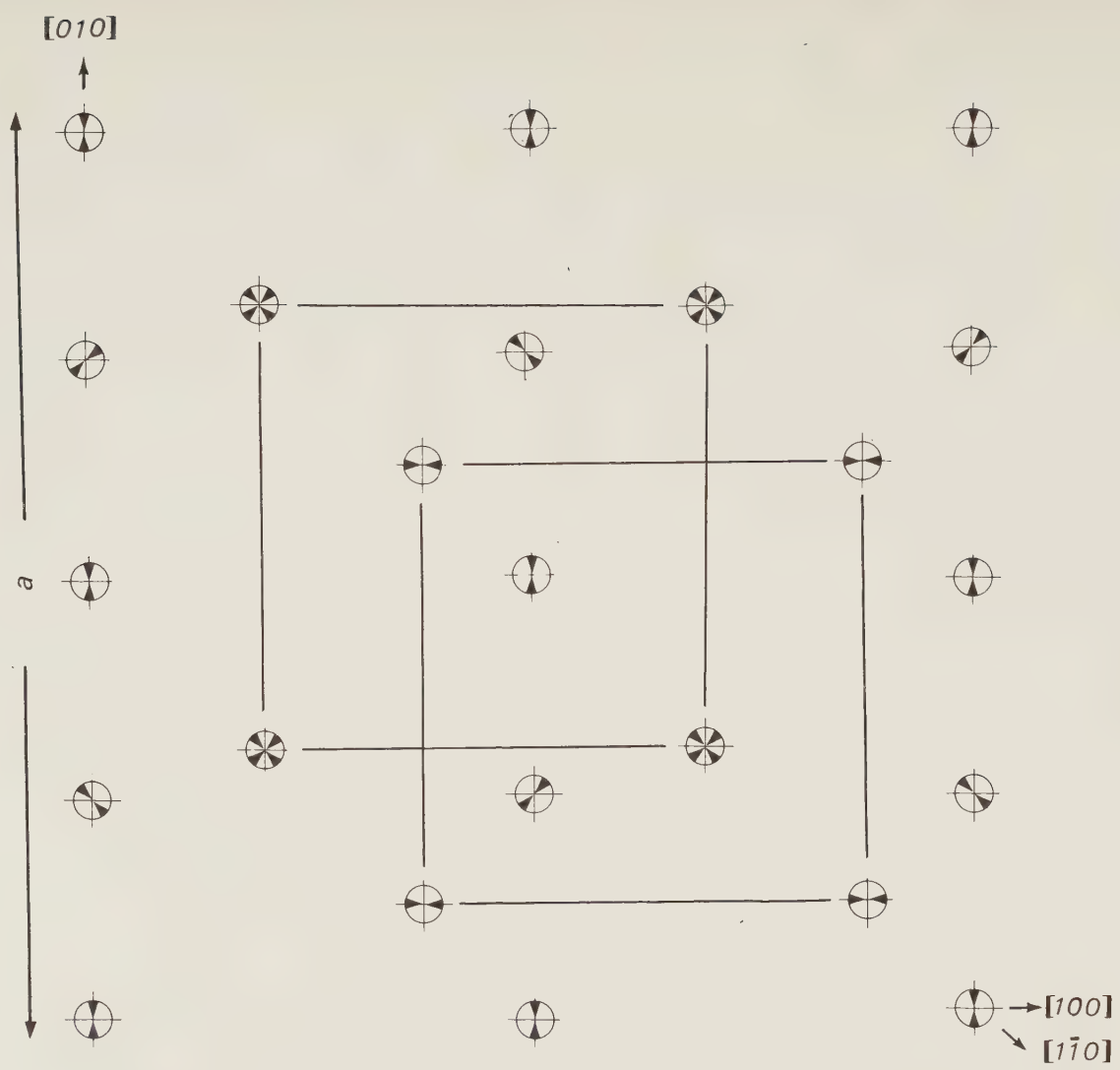
VIII.4. Structure ionique des zones de germination

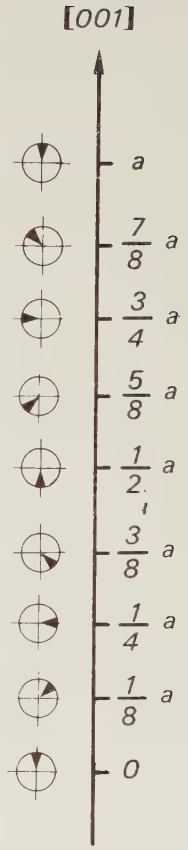
Si on applique aux ions Fe de la maille grenat l'ensemble des réarrangements décrits dans le § VIII.2. et dans la Figure VIII.3, on obtient une nouvelle structure des ions Fe^{3+} (Fig. VIII.5) plus simple que celle du grenat et qui présente des similitudes particulièrement intéressantes avec la maille de magnétite.

Cette nouvelle structure se caractérise par les propriétés cristallographiques suivantes :

1/ elle est décomposable en deux sous-réseaux :

a) un sous-réseau cubique centré de même paramètre que le grenat mais de motif plus simple correspondant aux ions non réarrangés.





Cote des ions Fe suivant [001]

Figure VIII . 5 Structure intermédiaire : sous-réseau des ions Fe^{3+} projection sur un plan (001)

b) un sous-réseau correspondant aux ions réarrangés, décomposable en trois cubes simples de paramètre $\frac{a}{2}$

2/ L'équidistance des plans (110) est doublée.

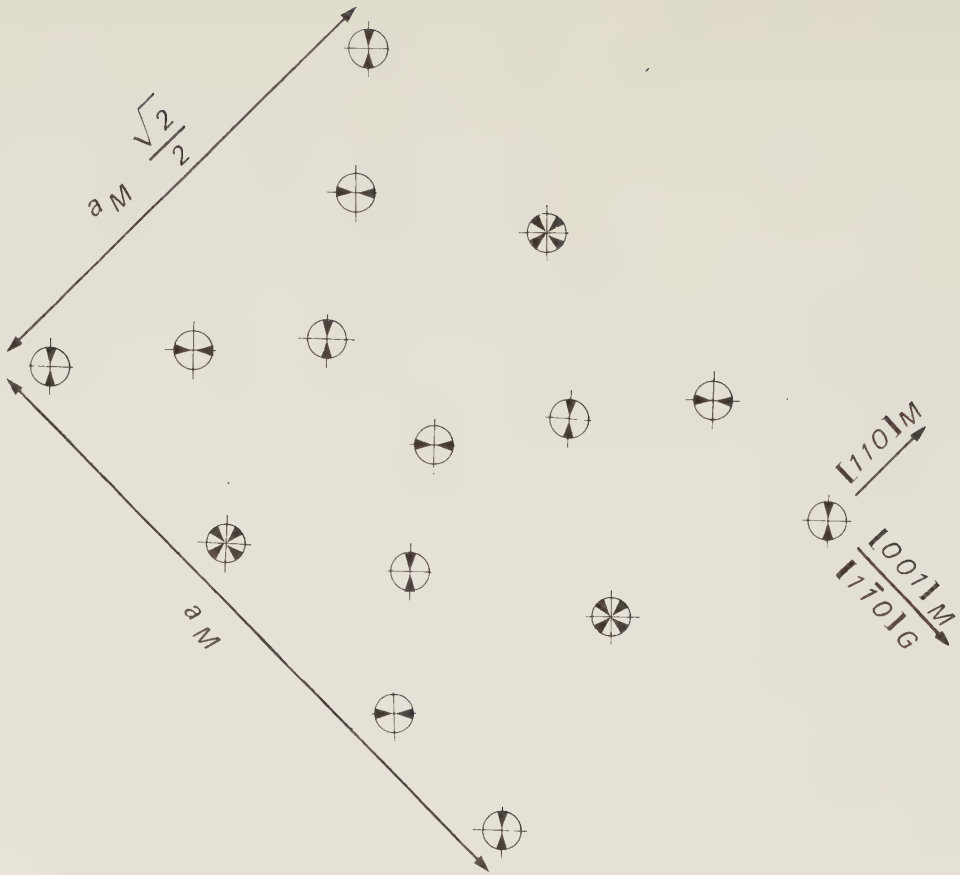
En effet, après le réarrangement, tous les ions Fe situés dans les plans de cote $\left(\frac{n}{4} + \frac{1}{8}\right) d_{110}$ (ions marqués en noir sur les figures V.2 et V.3) vont venir dans les plans de cote $\frac{n}{2} d_{110}$. En ce qui concerne le sous-réseau des ions Fe, il y a donc disparition d'un plan (110) sur 2.

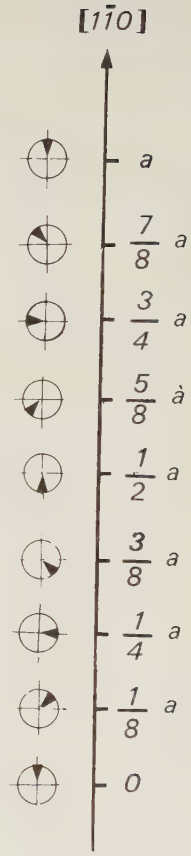
3/ La configuration des plans (110) présente une similitude avec ceux de la magnétite.

Si l'on considère la structure du sous-réseau des ions Fe de la magnétite projetés suivant un plan (001) (Fig.VIII.6) on constate que la structure des plans (110) de cote d_{110} et $\frac{1}{2}d_{110}$ est identique à celle du grenat réarrangé (Fig.VIII.5).

Le passage du grenat réarrangé au sous-réseau des ions Fe de la magnétite pour l'ensemble de ces plans implique seulement une translation des plans de cote $\frac{1}{2} d_{110}$ d'un vecteur $\frac{a}{4}$ [001] ce qui peut être obtenu lors de la germination par une onde élastique transversale de direction [110] d'amplitude $\frac{a}{4}$ [001] et dont les noeuds se situeront en (0,0,0) et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$.

On obtient ainsi une structure intermédiaire en feuillet, telle que l'empilement des plans (110) est constitué en alternance par un plan dense composé d'ions Fe, superposable à celui de la magnétite et un plan à faible densité d'ions Fe, contenant également des ions terre rare, non superposable à celui de la magnétite (Fig. VIII.7).





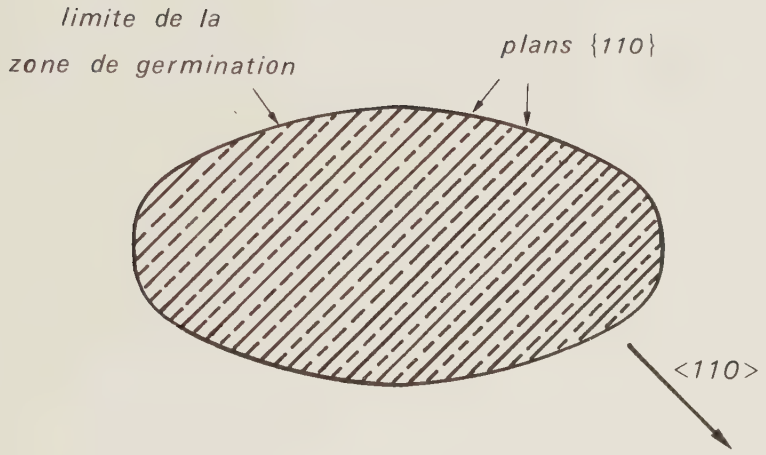
M : magnetite
G : grenat

a_M : *paramètre de la magnetite*

Cote des ions Fe suivant [1$\bar{1}$0]

a : paramètre du grenat

Figure VIII.6 Magnetite : sous-réseau des ions Fe projection sur un plan (1$\bar{1}$0)



—— plan réarrangé de cote $\frac{n}{2}\, d_{110}$

- - - plan inchangé de cote $\left(\frac{n}{2} + \frac{1}{4}\right) d_{110}$

Figure VIII.7 Zone de germination : structure des plans {110}

VIII.5. Relations entre les différentes zones de germination

Dans cette hypothèse on peut admettre que pour chaque zone de germination, on aura réarrangement pour un type de plan {110} au voisinage des plans {110} passant par les points de cote $0, \{\frac{1}{4},\frac{1}{4},0\}$, $\{\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\}$

Le réarrangement sera défini par les 6 vecteurs de déplacement intervenant sur deux motifs contigus {A} et {B} où {A} et {B} sont les transformés des motifs A et B précédemment décrits par rotation de $120° + k\pi$ autour d'un axe <111>

VIII.6. Germination de la magnétite

Si on se trouve en présence d'un excès d'ions Fe on peut admettre que ces ions diffuseront plus volontiers dans les plans de faible densité. Cette diffusion pourra s'accompagner d'une contre-diffusion des ions terre rare et de quelques ions O^{--} suivant le schéma de diffusion

$$12\ Y^{3+} + 3\ Gd^{3+} + 4\ O^{--} \rightleftharpoons 3\ Fe^{3+} + 14\ Fe^{2+}$$

Le départ des ions terre rare permettra le rapprochement des plans (110), les deux phénomènes pouvant être simultanés. On aboutira ainsi à la structure globale de la magnétite sur tous les plans (110) . La magnétite pourra germer.

VIII.7. Réseau réciproque des zones de germination

Les microdiffractions électroniques obtenues par sélections d'aires sur les zones de germination correspondent à une structure cubique centrée de même paramètre que le grenat (Fig. VI.6). D'autre part, par la méthode du cristal oscillant nous avons mis en évidence le dédoublement de certaines taches.

Considérons par ailleurs la structure ionique du sous-réseau des ions Fe proposée Fig. VIII.5 afin de déterminer les termes du facteur de structure correspondant aux ions réarrangés. Les positions de ces 24 ions sont indiquées dans le tableau VIII.1.

Tableau VIII.1 : position des ions réarrangés

I.	$\frac{3}{16}a$,	$\frac{5}{16}a$,	$\frac{a}{8}$,		$\frac{3}{16}a$,	$\frac{5}{16}a$,	$\frac{3}{8}a$,	
	$\frac{3}{16}a$,	$\frac{5}{16}a$,	$\frac{5}{8}a$,		$\frac{3}{16}a$,	$\frac{5}{16}a$,	$\frac{7}{8}a$	
II.	$\frac{11}{16}a$,	$\frac{5}{16}a$,	$\frac{a}{8}$		$\frac{11}{16}a$,	$\frac{5}{16}a$,	$\frac{3}{8}a$,	
	$\frac{11}{16}a$,	$\frac{5}{16}a$,	$\frac{a}{8}$		$\frac{11}{16}a$,	$\frac{5}{16}a$,	$\frac{7}{8}a$,	
III.	$\frac{3}{8}a$,	$\frac{a}{8}$,	$\frac{a}{4}$		$\frac{3}{8}a$,	$\frac{a}{8}$,	$\frac{3}{4}a$,	
IV.	$\frac{7}{8}a$,	$\frac{a}{8}$,	$\frac{a}{4}$		$\frac{7}{8}a$,	$\frac{a}{8}$,	$\frac{3}{4}a$	

Les autres positions s'obtiennent par les translations

$\begin{matrix} + \frac{a}{2}, \\ - \frac{a}{2} \end{matrix}$ $\begin{matrix} + \frac{a}{2}, \\ - \frac{a}{2} \end{matrix}$ $\begin{matrix} + \frac{a}{2} \\ - \frac{a}{2} \end{matrix}$

Les termes du facteur de structure correspondant à ces différents ions sont donnés dans le tableau VIII.2. (page 132)

La condition $h + k + l$ paire (réseau cubique centré) implique

soit h et k impair et l pair
k et l " h pair } (1)
h et l " k pair

ou h, k et l pair (2)

On vérifie que la condition (1) annule les termes du facteur de structure correspondant aux ions réarrangés (chaque terme admet un complément déphasé de $(2k + 1)\pi$. Par contre ces termes ne s'annulent pas pour h, k, l pair.

Tableau VIII.2 - Termes du facteur de structure correspondant aux ions réarrangés :

(Sites I)

$$\cos 2\pi \left(\frac{3}{16}h + \frac{5}{16}k + \frac{1}{8}\right) + \cos 2\pi\left(\frac{3}{16}h + \frac{5}{16}k + \frac{3}{8}l\right)$$

$$+ \cos 2\pi \left(\frac{3}{16}h + \frac{5}{16}k + \frac{5}{8}l\right) + \cos 2\pi\left(\frac{3}{16}h + \frac{5}{16}k + \frac{7}{8}l\right)$$

$$+ \cos 2\pi \left(\frac{11}{16}h + \frac{13}{16}k + \frac{1}{8}\right) + \cos 2\pi\left(\frac{11}{16}h + \frac{13}{16}h + \frac{7}{8}l\right)$$

$$\left(\frac{11}{16}h + \frac{13}{16}k + \frac{5}{8}l\right) + \cos 2\pi\left(\frac{11}{16}h + \frac{13}{16}h + \frac{7}{8}l\right)$$

(Sites II)

$$\cos 2\pi \left(\frac{11}{16}h + \frac{5}{16}k + \frac{1}{8}\right) + \cos 2\pi\left(\frac{11}{16}h + \frac{5}{16}k + \frac{3}{8}l\right)$$

$$+ \cos 2\pi \left(\frac{11}{16}h + \frac{5}{16}k + \frac{5}{8}l\right) + \cos 2\pi\left(\frac{11}{16}h + \frac{5}{16}k + \frac{7}{8}l\right)$$

$$+ \cos 2\pi \left(\frac{3}{16}h + \frac{13}{16}k + \frac{1}{8}\right) + \cos 2\pi\left(\frac{3}{16}h + \frac{13}{16}k + \frac{3}{8}l\right)$$

$$+ \cos 2\pi \left(\frac{3}{16}h + \frac{13}{16}k + \frac{5}{8}l\right) + \cos 2\pi\left(\frac{3}{16}h + \frac{13}{16}k + \frac{7}{8}l\right)$$

(Sites III)

$$\cos 2\pi \left(\frac{3}{8}h + \frac{k}{8} + \frac{1}{4}\right) + \cos 2\pi\left(\frac{3}{8}h + \frac{k}{8} + \frac{3}{4}l\right)$$

$$+ \cos 2\pi \left(\frac{3}{8}h + \frac{k}{8} + \frac{1}{4}\right) + \cos 2\pi\left(\frac{7}{8}h + \frac{5}{8}k + \frac{3}{4}l\right)$$

(Sites IV)

$$\cos 2\pi \left(\frac{7}{8}h + \frac{k}{8} + \frac{1}{4}\right) + \cos 2\pi\left(\frac{7}{8}h + \frac{k}{8} + \frac{3}{4}l\right)$$

$$\left(\frac{3}{8}h + \frac{5}{8}k + \frac{1}{4}\right) + \cos 2\pi\left(\frac{7}{8}h + \frac{5}{8}k + \frac{3}{4}l\right)$$

+ les termes équivalents en sin 2π

Or on constate sur les diagrammes de microdiffraction obtenus par la méthode du cristal oscillant, que les taches dont tous les indices sont pairs sont dédoublées. On contrôle en effet que le dédoublement des taches ayant des indices impairs est dû à de la double diffraction. Ainsi les taches 332 $\bar{3}\bar{3}\bar{2}$

552 $\bar{5}\bar{5}\bar{2}$ (fig. VI.10)

correspondent à la double diffraction des taches $2\bar{4}\bar{6}$ et $4\bar{2}\bar{6}$ de la première zone de Laue sur des taches intenses des zones suivantes.

Tout se passe donc comme si le paramètre correspondant au sous-réseau des ions réarrangés ne coïncidait pas exactement avec celui de la maille grenat. Or si on considère les 3 cubes de paramètre $\frac{a}{2}$ correspondant aux ions réarrangés dans la figure VIII.5, l'environnement en ions O^{--} sera différent pour 2 ions Fe plus proches voisins ou pour 2 ions Fe diagonalement opposés, par suite ces cubes se trouveront légèrement déformés. Ceci est en accord avec l'hypothèse du chap.VI relatif à la création de nouveaux plans présentant un léger écart avec la position réticulaire, à la suite des déplacement des ions Fe, et permet de la généraliser à tous les plans d'indices pairs.

VIII.8. Conclusion

Le réarrangement ionique au voisinage d'un plan {110} est applicable à tous les plans {110} ne contenant que des ions Fe. Si le réarrangement a lieu suivant un seul type de plan {110} on aboutira, à partir d'une zone de germination, après condensation de ces plans, à un monocristal de magnétite. Par contre si le réarrangement s'effectue sur différents types de plans {110} on aboutira à une seconde phase polycristalline.

/ CHAPITRE IX /

INFLUENCE DU GADOLINIUM SUR LA MICROSTRUCTURE DU GRENAT

Après avoir mis en évidence le rôle du gadolinium lors de la germination hétérogène de la magnétite dans un Y.I.G. substitué, nous nous proposons dans ce dernier chapitre de montrer l'influence du gadolinium sur le mode de germination de la magnétite. Nous décrirons ensuite l'influence du gadolinium sur la microstructure du grenat et les conséquences sur les propriétés magnétiques.

IX.1. Mode de germination de la magnétite dans le Y.I.G. substitué au gadolinium

Nous voulons montrer ici que la germination hétérogène de la magnétite n'est possible qu'en présence de gadolinium. Ainsi la germination de la magnétite à partir du Y.I.G. pur ne devrait pas donner lieu à un phénomène prémonitoire marqué par l'apparition de zones de germination.

IX.1.1. Expériences

Pour vérifier cette hypothèse nous avons fait varier la concentration en gadolinium du grenat et nous avons analysé parallèlement le mode de germination de la magnétite.

Nous avons préparé dans les mêmes conditions de traitement thermique et mécanique (cf. Chap. III) :

- broyage, préfrittage (10 h, 1250°C, atm. O_2)
- rebroyage, recuit (7 h, 1500°C, atm. O_2+ trempe)

des échantillons à teneur en gadolinium variable, la concentration totale en ions terres rares Y^{3+} et Gd^{3+} restant constante. Le tableau ci-dessous donne la concentration pondérale en gadolinium des différents échantillons :

Grenat	G_o	G_4	G_2	G_3
% Gd	0	6 %	13 %	20 %

Les différents échantillons ont ensuite été polis pour l'observation en microscopie optique (cf. III.2.1.) et amincis jusqu'à la transparence électronique (cf.III.2.2.) pour l'observation en microscopie électronique en transmission.

IX.1.2. Résultats

Les micrographies optiques (Fig. IX.1.- p. 136) montrent la structure des secondes phases pour le Y.I.G. (a) et pour les grenats substitués contenant 6 % et 20 % de gadolinium (b, c). On voit que la proportion de la deuxième phase qui est de 3 % pour le Y.I.G., conformément au diagramme de phases, augmente avec la teneur en gadolinium et atteint des valeurs importantes 7 % et 8 % pour les grenats substitués contenant respectivement 6 % et 20 % de gadolinium.

Par ailleurs, à partir des lames amincies par bombardement ionique, nous avons analysé, en microscopie électronique, la densité des zones de germination par unité de surface en fonction de la concentration en gadolinium. La Figure IX.2. donne la variation de cette densité pour des concentrations croissantes en gadolinium.

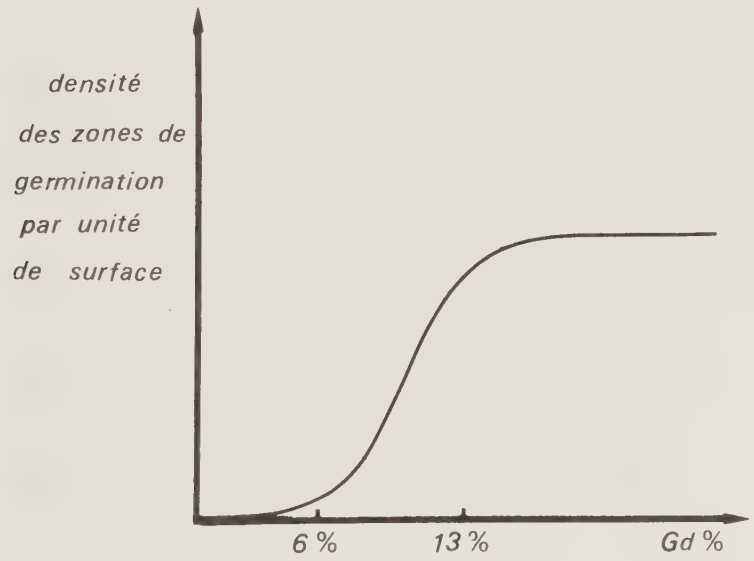
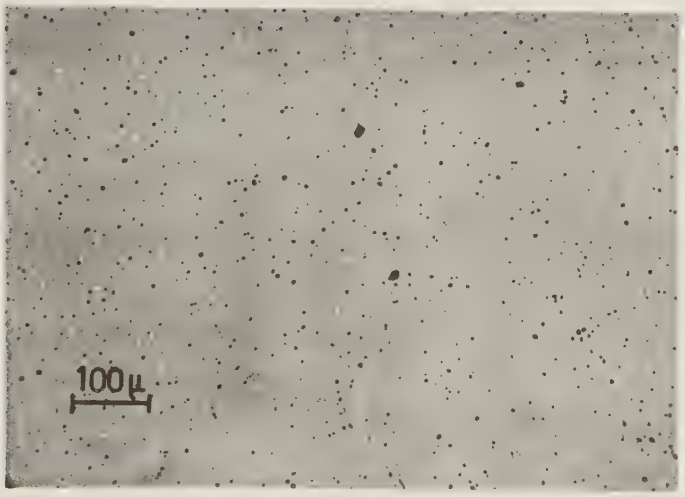
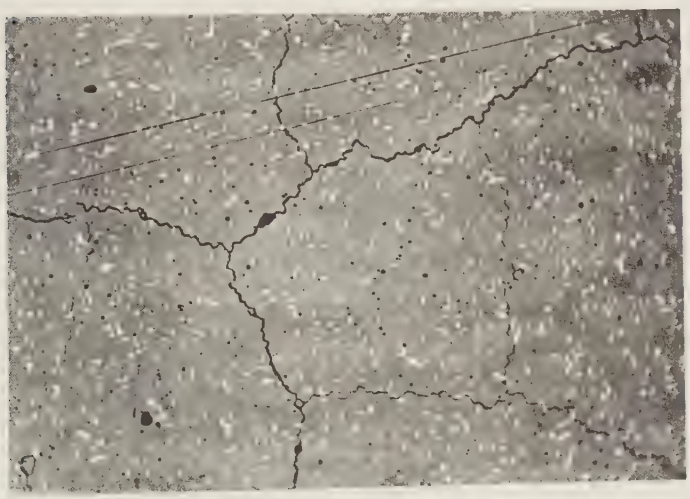


Figure IX.2 Influence de la teneur en gadolinium sur le processus de germination de la magnétite



a

b



c

Fig. *IX.1* : Grenat de fer et d'yttrium
aspect des secondes phases
a/ Y.I.G. b et c Y.I.G. substitué
b/ Gd (6 %) c/ Gd (20%)

On voit que la densité des zones de germination ne devient appréciable que pour une concentration en gadolinium supérieure à 6 %. Quand cette concentration dépasse 13 % la densité des zones de germination devient constante. On peut admettre que cette proportion de gadolinium (13 %) est suffisante pour faire précipiter toute la magnétite conformément au diagramme de phases (cf. § II.3.). La présence de gadolinium est donc bien indispensable au processus de germination hétérogène.

IX.2. Mode de germination de la magnétite dans les grenats(Y.I.G.) substitués

Si l'on considère maintenant le cas des autres grenats(Y.I.G.) substitués, on peut admettre étant donnée l'isomorphie des grenats entre eux, que les grenats substitués avec une terre rare de rayon ionique supérieur à 1,10 Å, c'est-à-dire un des éléments Sm, Eu ou Tb, présenteront également le mode de germination hétérogène avec phénomène prémonitoire.

Par ailleurs, pour les autres grenats substitués avec les terres rares Dy, Ho, Er, Tm, Yb, ou Lu de rayons ioniques inférieurs à 1,10 Å, il sera également possible d'obtenir le mode hétérogène de germination au lieu du mode homogène, en substituant partiellement Gd, Sm, Eu ou Tb à l'élément de substitution primaire.

IX.3. Contrôle du mode de germination de la magnétite dans les grenats(Y.I.G.) substitués

Si l'on substitue quelque % de gadolinium au Y.I.G., on passe ainsi du mode de germination homogène au mode hétérogène. Il est donc possible grâce au gadolinium de contrôler le mode de germination de la magnétite dans le Y.I.G.

D'une manière plus générale les éléments Gd, Sm, Eu et Tb permettront de contrôler le mode de germination de la magnétite dans les grenats substitués avec les éléments Dy, Ho, Er, Tm et Yb.

Nous allons montrer à présent l'intérêt de cette propriété en ce qui concerne la microstructure des grenats et son application directe aux propriétés magnétiques, en nous limitant au cas du gadolinium.

IX.4. Microstructure du grenat (Y.I.G.) substitué au gadolinium

IX.4.1. Conditions d'obtention d'une microstructure à grains fins.

Dans le cas d'une germination homogène, la croissance des précipités se fera uniquement par diffusion ; il sera impossible de limiter la dimension des précipités d'une manière uniforme lors du traitement de recuit. Par contre, dans le cas d'une germination hétérogène nous avons vu que le processus de croissance se fera essentiellement par cisaillement (§ V.4). La croissance sera donc plus rapide et pourra être beaucoup plus uniforme. Dans ces conditions, il sera possible d'obtenir des précipités de taille régulière au coeur des zones de germination et d'aboutir à une structure granulaire assez homogène.

La figure IX.3 montre pour un Y.I.G. substitué contenant 13 % de gadolinium recuit et trempé, la formation d'une microstructure à petits grains à un niveau de l'échantillon correspondant à une température de recuit voisine de 1480°C. On observe en microscopie électronique, que cette microstructure correspond à l'apparition de zones de germination au coeur desquelles a germé la magnétite (Fig. IX.4). Ainsi si on choisit convenablement la température de recuit (en prenant une température très voisine de celle de la transformation de phase) et le temps de recuit : on pourra obtenir un fin précipité de magnétite à l'intérieur des zones de germination et une microstructure à grains fins. Le gadolinium en imposant un mode de germination hétérogène jouera donc le rôle d'agent sélectif pour l'obtention de grains fins. Ce raisonnement pourrait s'extrapoler au cas du samarium, de l'europium et du terbium.

IX.4.2. Conséquences sur les propriétés magnétiques

L'obtention d'une microstructure de grenat à grains fins, sans recourir à la technique du pressage à chaud, est très intéressante pour les applications en hyperfréquence. En effet, si l'on diminue la taille des grains jusqu'au micron, les conditions de propagation des ondes de spin vont être perturbées et l'on observera une forte augmentation de la largeur de raie d'ondes de spin ΔH_k [1]. Toutefois, l'accroissement de ΔH_k ne doit pas se faire au détriment du moment à saturation. Aussi convient-il de conserver un taux d'ions ferreux très faible. On constate expérimentalement que le rapport $\frac{Fe^{2+}}{Fe^{3+}}$ doit être $< \frac{1}{1000}$

Cette dernière condition implique qu'il faut choisir la température et la durée du recuit avec précision afin que les microprécipités de magnétite obtenus au sein de la microstructure à grains fins soient aussi petits que possible.

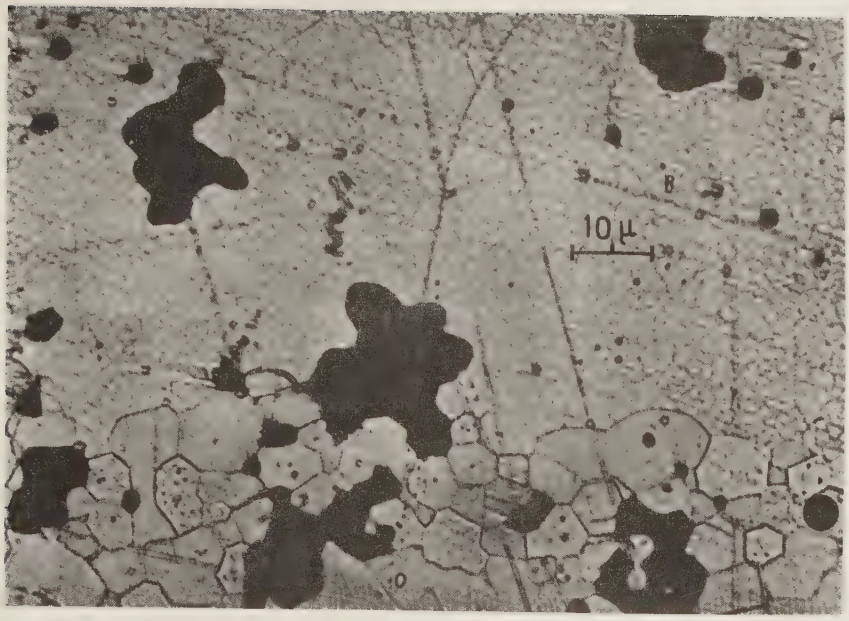


Figure *IX* -3 : Micrographie optique x 500
Microstructure à petits grains

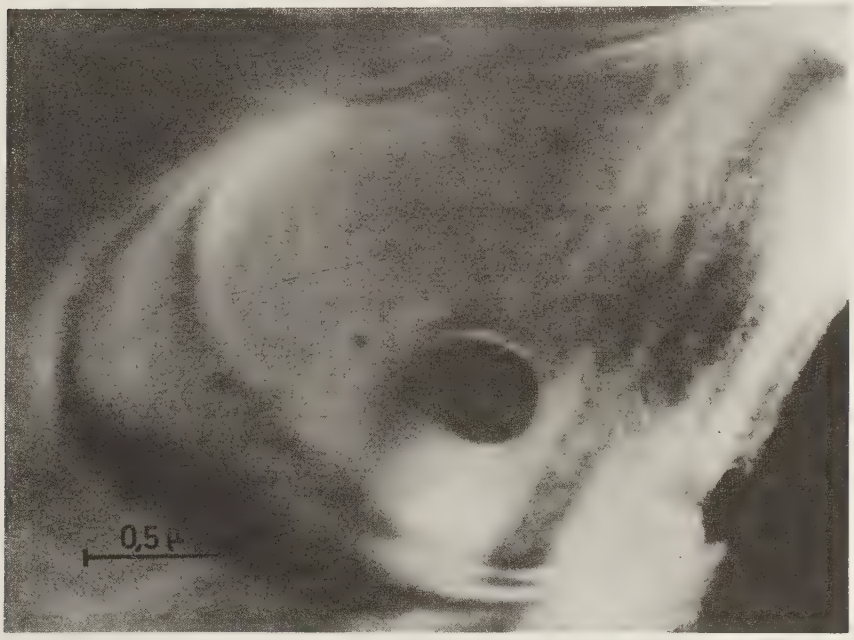


Figure *IX* -4 : Fond noir : Microprécipité au coeur d'une zone de germination située dans la microstructure à petits grains de la figure *IX* -3.

C O N C L U S I O N

Dans cette étude nous nous sommes proposés d'analyser aussi complètement que possible un processus ionique de germination d'une seconde phase dans un oxyde de type grenat.

La détermination du diagramme pseudo-binaire correspondant au grenat substitué nous a permis de mettre en évidence sur des échantillons trempés à haute température deux modes de germination de la magnétite homogène et hétérogène, liés à la composition du grenat et au traitement thermique. La germination hétérogène de la magnétite donne lieu à un phénomène de prétransformation qui se caractérise par l'apparition de zones de germination que nous avons observées en microscopie électronique.

L'analyse cristallographique comparative de la structure de la maille magnétite et de la maille grenat à l'aide d'une structure spatiale de grenat nous a permis d'élaborer un modèle ionique de prétransformation au voisinage du plan(110). Afin de contrôler la plausibilité de notre modèle, nous avons mis au point une technique nouvelle de microdiffraction électronique. L'adaptation en microdiffraction électronique de la méthode du cristal oscillant nous a montré que les déplacements ioniques proposés étaient compatibles avec la structure hyperfine du réseau réciproque.

Par ailleurs, par microanalyse X de lame mince en microscopie électronique, nous avons pu tracer des profils submicroniques de concentration de part et d'autre des zones de germination. Ces microprofils nous ont permis d'établir le rôle du gadolinium dans le processus de germination hétérogène de la magnétite.

Compte tenu des différents résultats, il est possible d'envisager une transformation d'ensemble applicable à toute la zone de germination qui est à comparer avec la transformation $\beta \rightarrow \omega$ dans les alliages à

base de titane et qui n'intéressera qu'une fraction périodique des plans réticulaires.

D'autre part, nous avons montré l'influence du gadolinium sur le mode de germination de la magnétite. Cette propriété est applicable pour l'optimisation des grenats utilisés en hyperfréquence. Il sera en effet possible grâce au gadolinium de piloter la microstructure du grenat en controlant la germination au coeur des zones de germination. On pourra ainsi aboutir à un grenat à grains fins doté de propriétés magnétiques élevées.

D'une manière plus générale, cette étude montre, du point de vue théorique, que même sur des structures d'oxydes très compliquées, dont la maille comporte un très grand nombre d'atomes, il est possible d'envisager des mécanismes de cisaillement. Du point de vue pratique, la méthode du cristal oscillant présente un intérêt général puisqu'elle conduit, moyennant certaines hypothèses de départ, à la résolution de déplacements d'ions. Elle s'applique donc très bien dans le cas des oxydes où les déplacements d'ions jouent un rôle très important ainsi que pour l'étude des transformations martensitiques, des transformations ordre-désordre et des phénomènes de prétransformation où les modifications structurales sont faibles ou partielles. Enfin la détermination de profil submicronique de concentration par analyse X en microscopie électronique, permet de mettre en évidence des gradients ou des variations de concentration au voisinage d'un défaut ou de part et d'autre d'une discontinuité cristalline (joint de grain, parois de domaine, interfaces) : c'est donc une méthode précieuse pour l'analyse détaillée des défauts structuraux et des microstructures cristallines.

A N N E X E A

Diagrammes de phases complémentaires

Cette annexe contient les diagrammes de phases relatifs, aux solutions solides $(Fe,Al)_2O_3$ - $(Y,Gd)_2O_3$, non mentionnés dans le § II.3 bien qu'utiles pour l'élaboration du diagramme d'équilibre correspondant au grenat substitué.

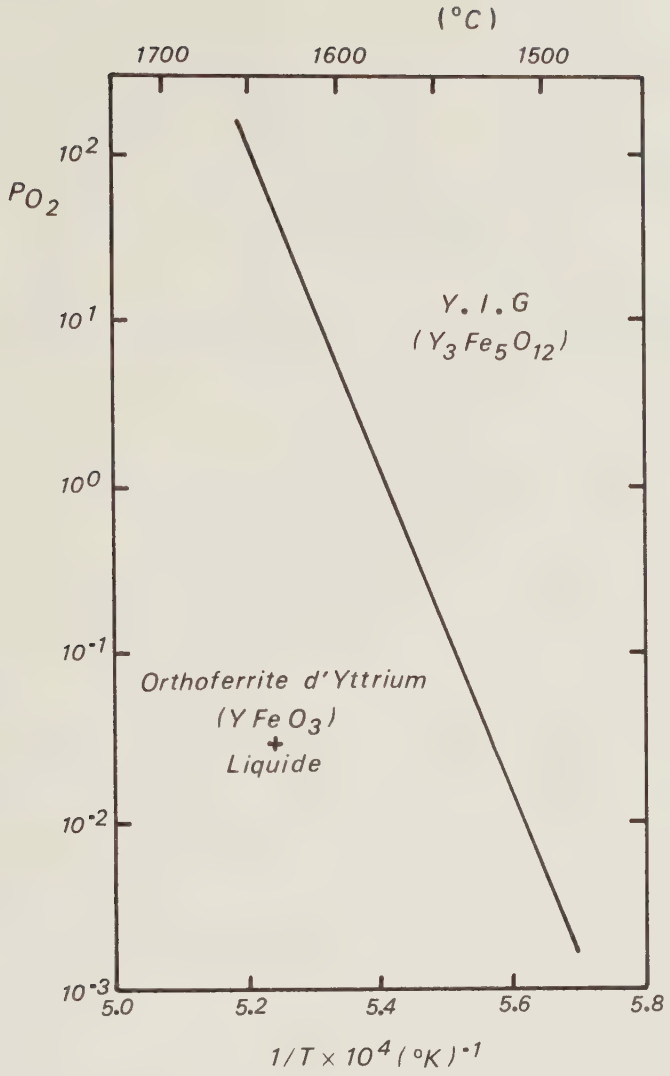


Figure A . 1 Diagramme Fe_2O_3 Y_2O_3 [1]

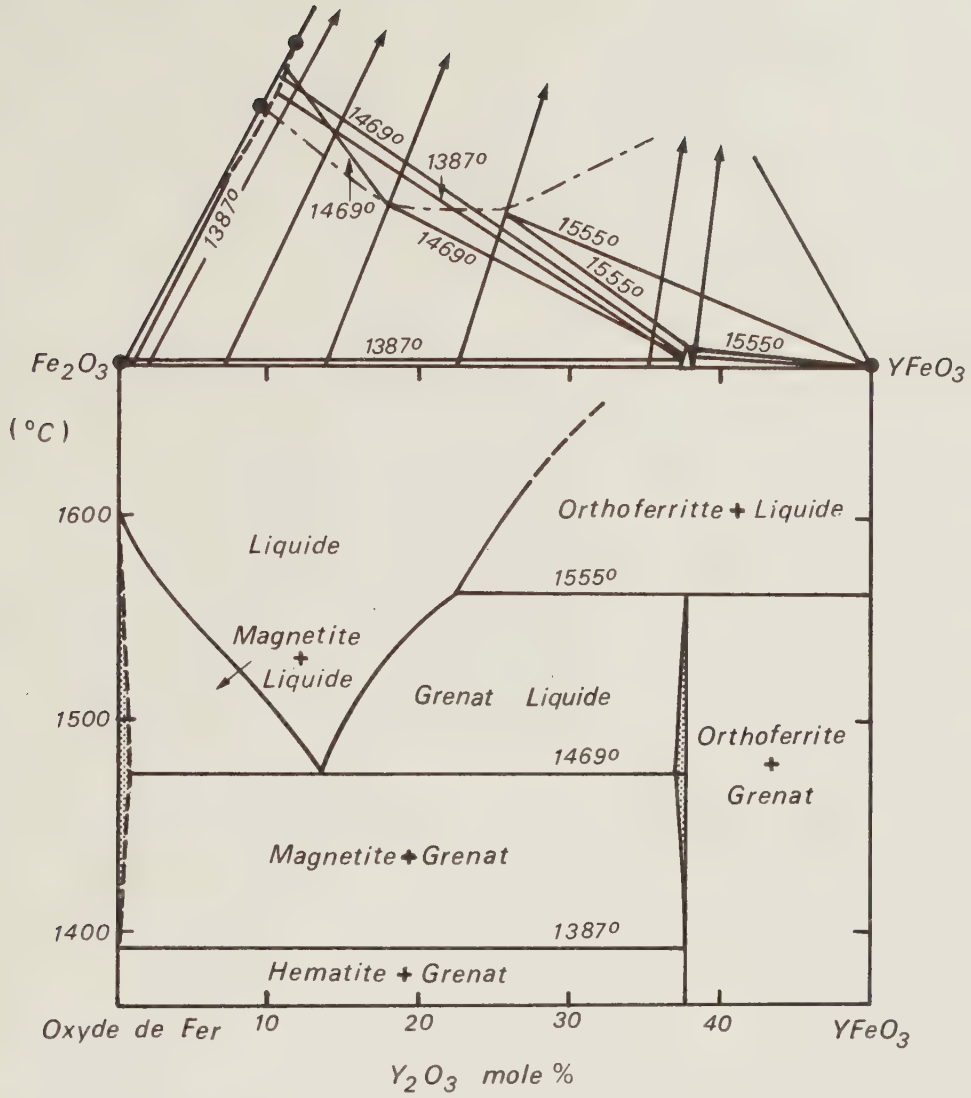


Figure A . 2 Diagramme Fe_2O_3 - FeO - $YFeO_3$ dans l'air(2)

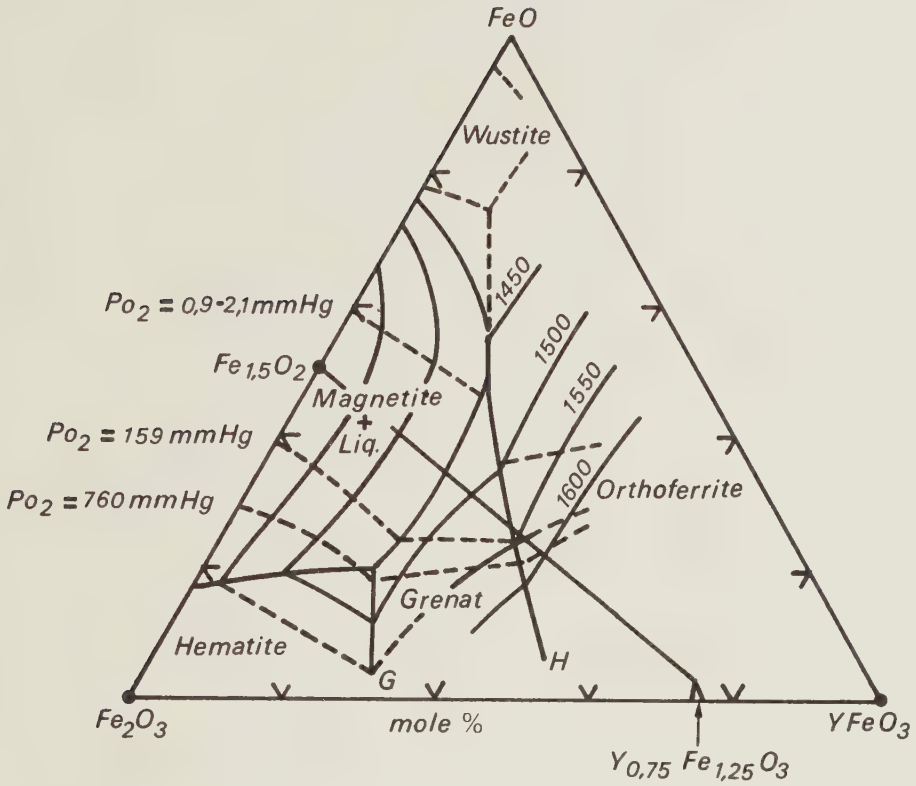


Figure A . 3 Diagramme Fe_2O_3 - FeO - $YFeO_3$ (3)

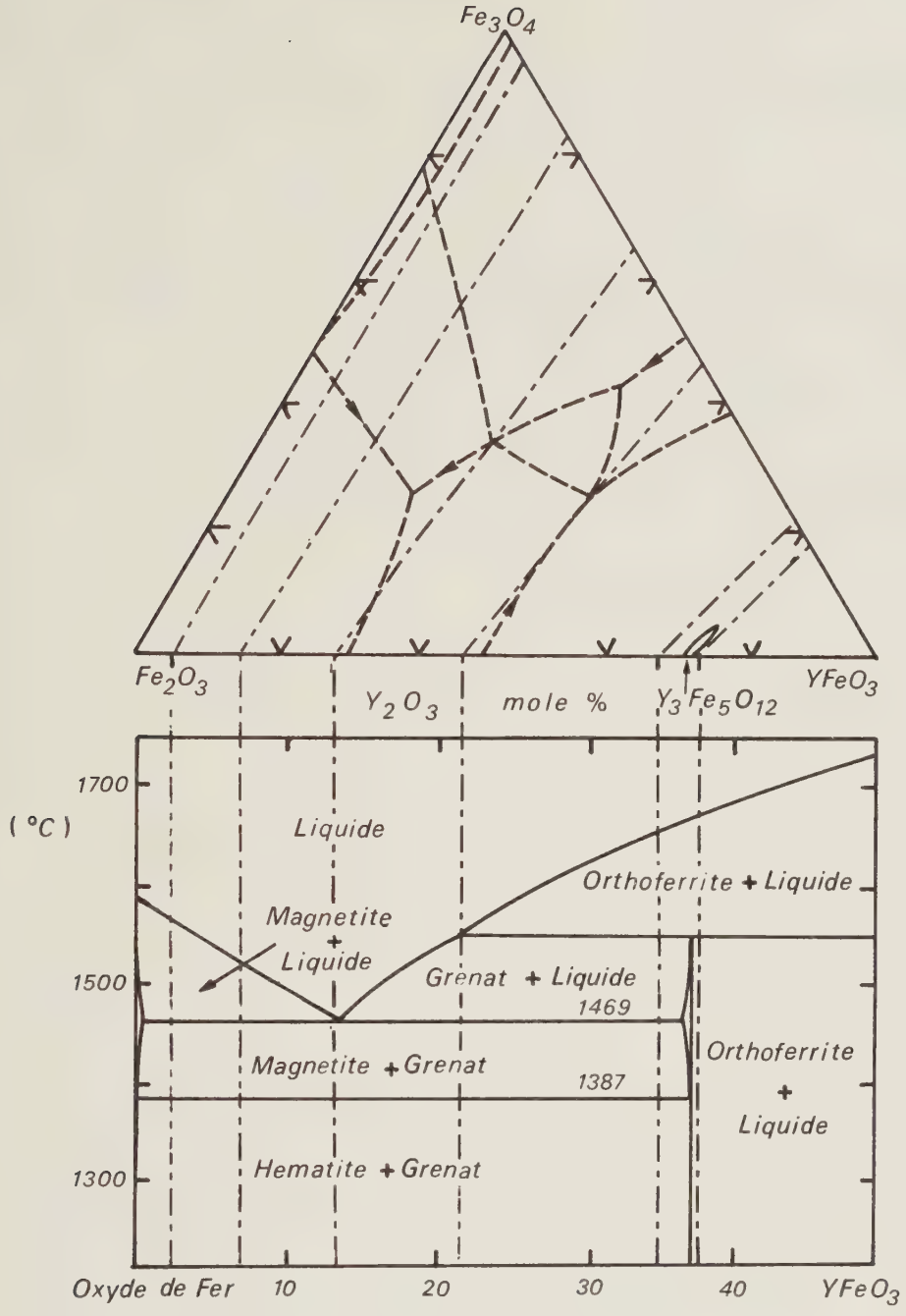


Figure A . 4 Diagramme Fe_3O_4-Fe_2O_3-$YFeO_3$ [4]

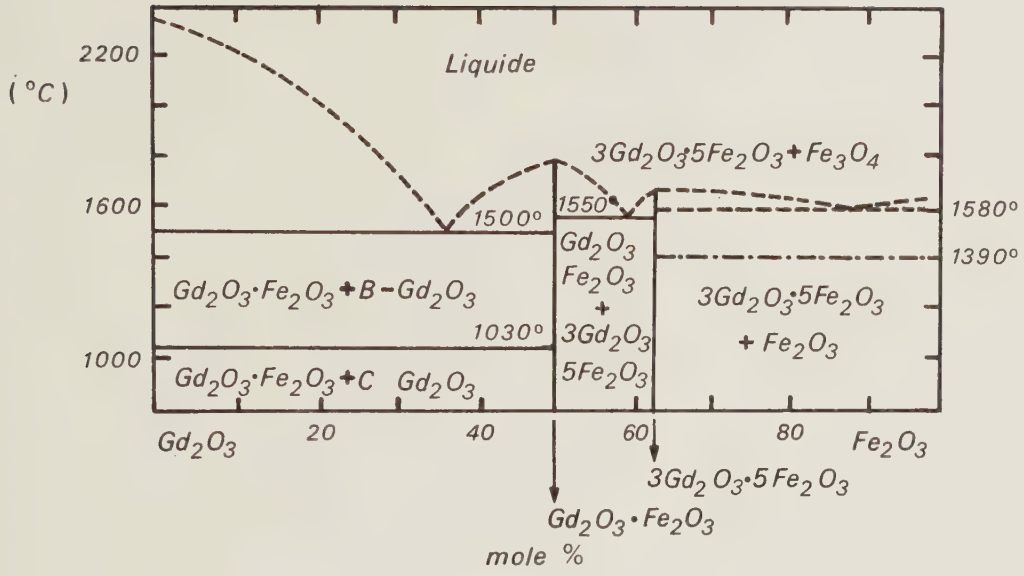


Figure A . 5 Diagramme Fe_2O_3-Gd_2O_3 (5)

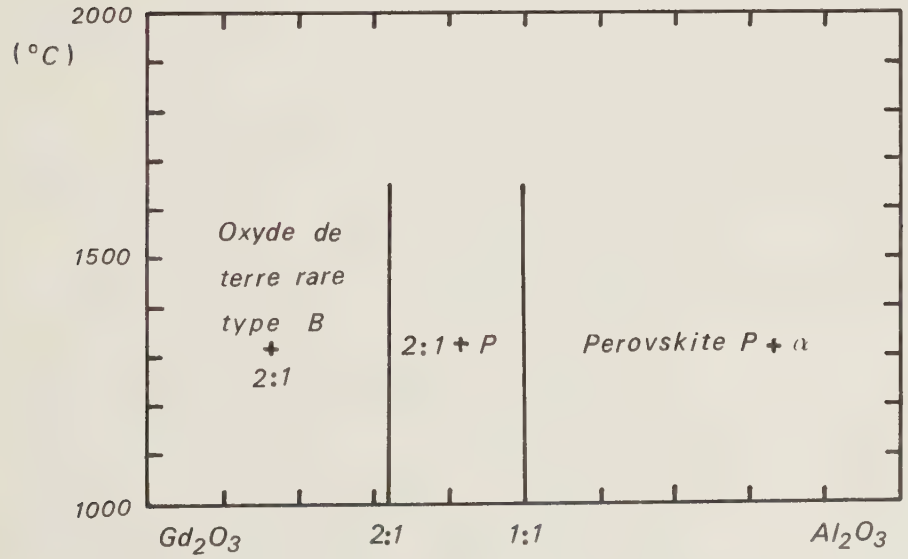
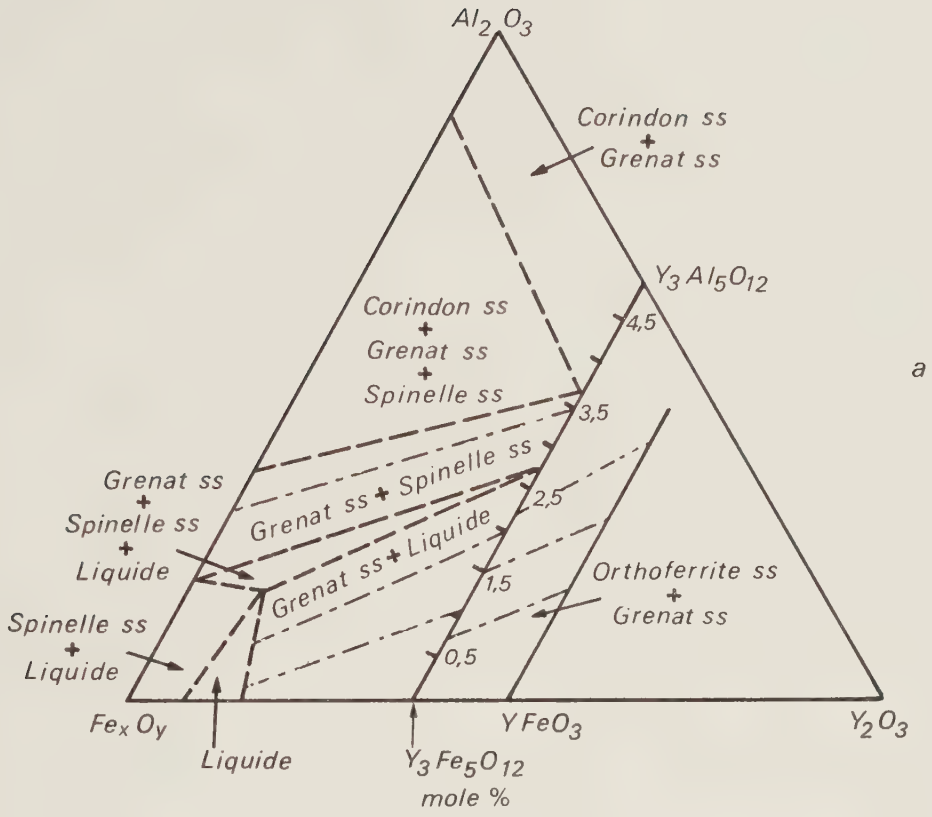


Figure A . 6 Diagramme Gd_2O_3-Al_2O_3 (6)



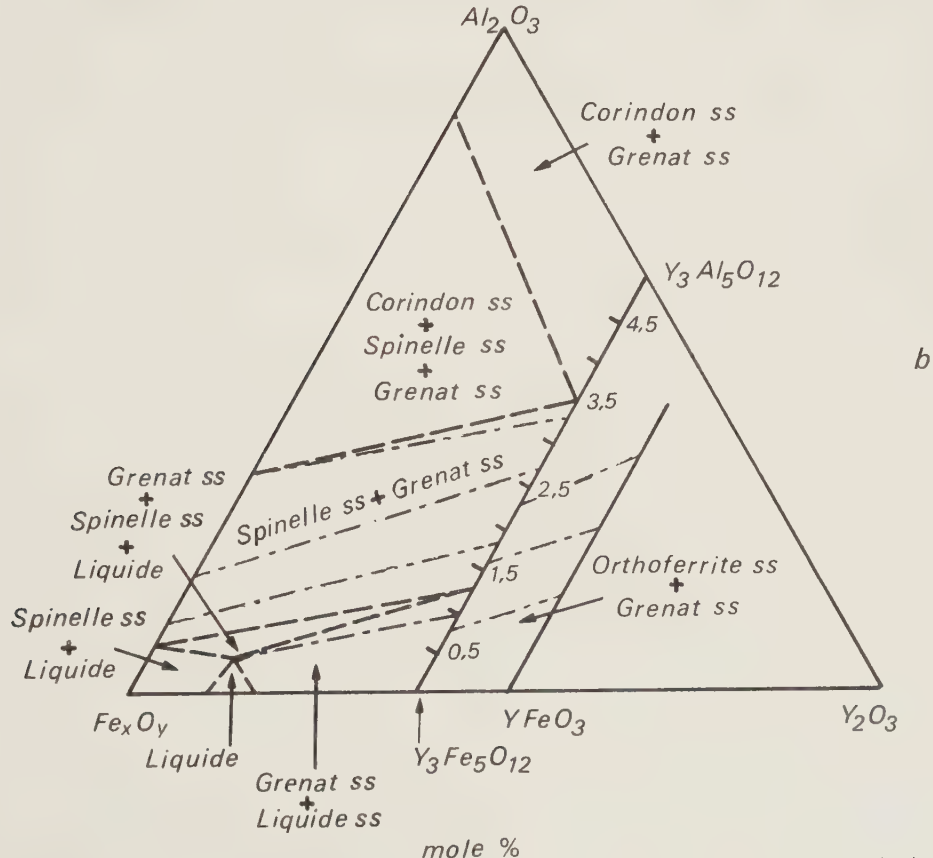


Figure A . 7 Diagramme Fe_2O_3-FeO-$GdFe_2O_3$ [7]

a) dans l'oxygène

b) dans l'air

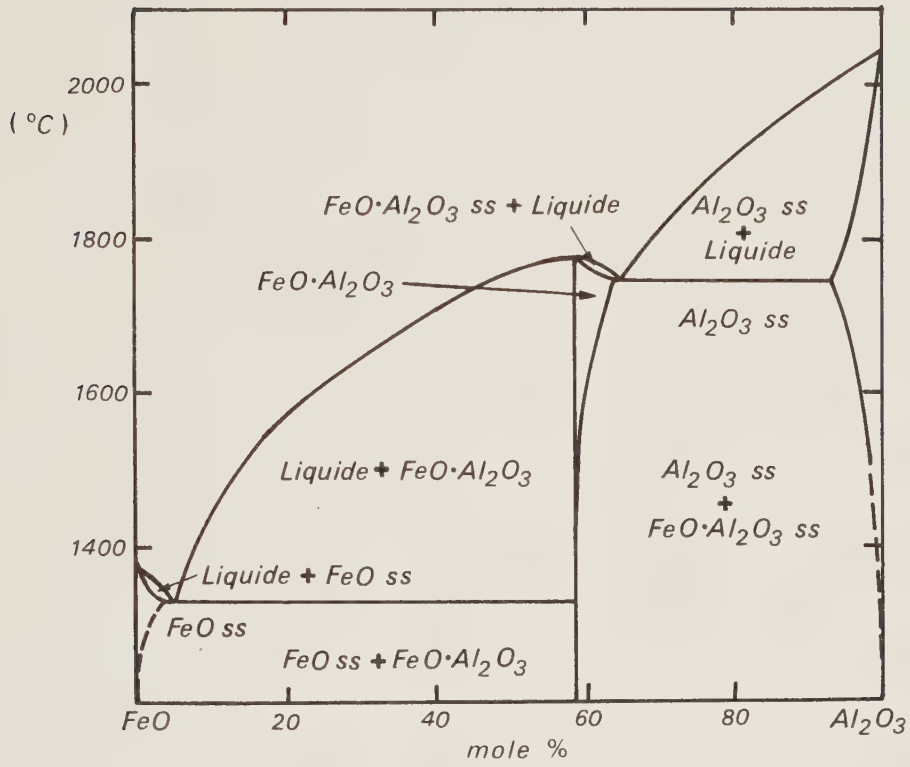


Figure A . 8 Diagramme $FeO - Al_2O_3$ (8)

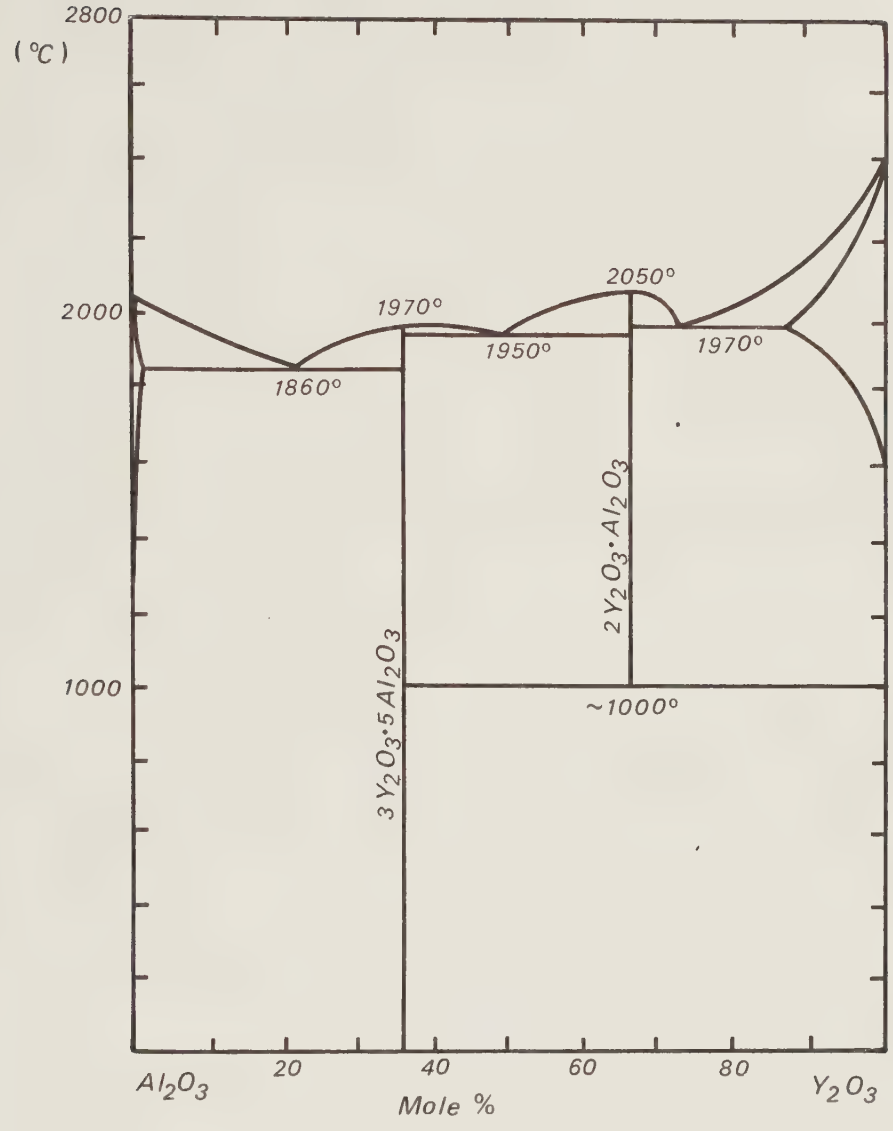


Figure A . 9 Diagramme Al_2O_3-Y_2O_3 (9)

ANNEXE B

Déplacements des ions Fe :

I. Identification des directions de déplacement

Si l'on considère la Figure V.10 qui donne les six vecteurs de déplacement des ions Fe, on voit que l'identification est immédiate pour les vecteurs contenus dans le plan (110), soit

$$\overrightarrow{A_oA} \;//\; [1\bar{1}0]$$

$$\overrightarrow{F_oF} \;//\; [\bar{1}12]$$

On identifie facilement sur le modèle les deux autres directions :

$$[\overrightarrow{CoC} \;//\; [\bar{1}\bar{1}2]$$

et $\overrightarrow{DoD} \;//\; [010]$

Pour chaque motif les produits vectoriels $\overrightarrow{FoF} \wedge \overrightarrow{DoD}$ et $\overrightarrow{AoA} \wedge \overrightarrow{CoC}$ donnent les indices du plan auquel les trois vecteurs de déplacement restent parallèles et que nous appellerons, par simplification, plan de réarrangement.

Motif A $\quad [1\bar{1}0] \wedge [\bar{1}\bar{1}2] = [111]$

Le plan de réarrangement est parallèle au plan (111)

Motif B $\quad [\bar{1}12] \wedge [010] = [201]$

Le plan de réarrangement est parallèle au plan (201)

Et finalement, si on considère les plans (111) et (201) on obtiendra facilement dans ces plans, les directions des vecteurs $\overrightarrow{BoB}$ et $\overrightarrow{EoE}$ (Fig.B.1 et B.2).

$$\overrightarrow{BoB} \;//\; [\bar{1}3\bar{2}]$$

$$\overrightarrow{EoE} \;//\; [1\bar{3}\bar{2}]$$

On voit que tous les vecteurs de déplacement des ions Fe correspondent à des directions simples de la maille grenat.

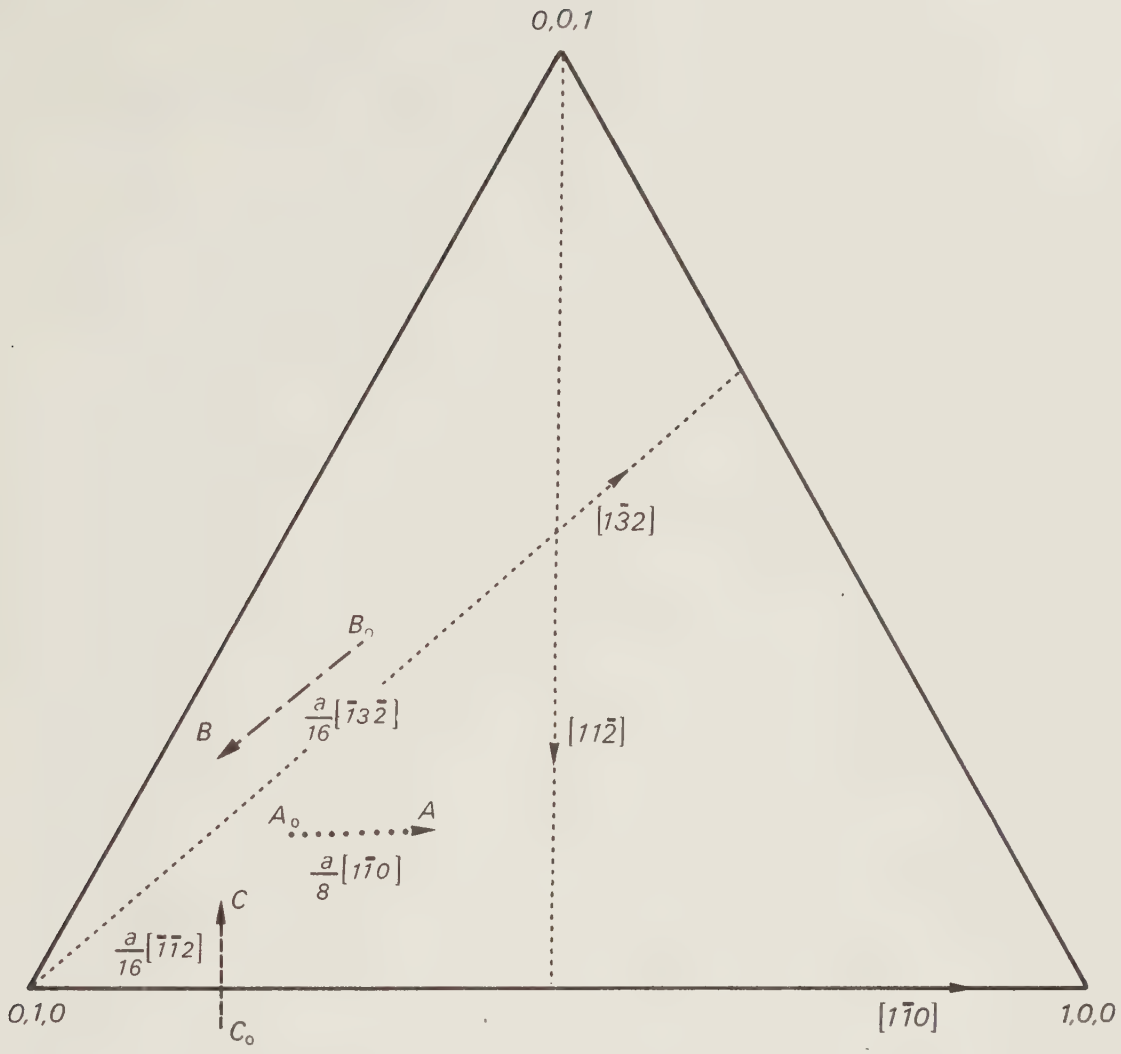


Figure B . 1 Déplacement des ions Fe^{3+} dans le plan (111)

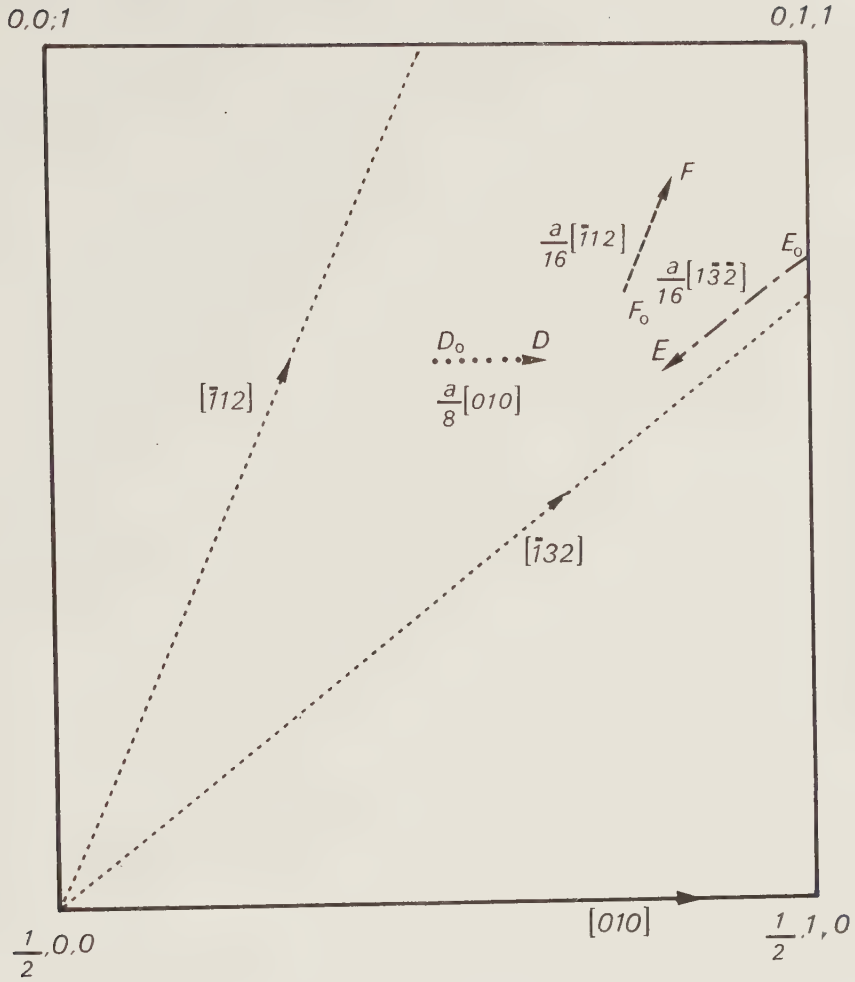


Figure B . 2 Déplacement des ions Fe dans le plan (201)

II. Mesure des modules

Connaissant les directions des vecteurs de déplacement, étant donné le grand nombre d'ions et de plans dans la maille grenat, la seule méthode rigoureuse pour la mesure des modules consiste :

1/ à projeter ces vecteurs sur leur plan de réarrangement,
2/ à repérer sur ces plans la trace des plans perpendiculaires aux directions des vecteurs,
3/ à mesurer sur ces plans le rapport : longueur du vecteur-distance interréticulaire.

Il est donc indispensable à priori de repérer la position spatiale des vecteurs de déplacement.

a) Position spatiale des vecteurs de déplacement des ions Fe
Le modèle ionique spatial montre que, pour chaque motif A et B, les vecteurs de déplacement se trouvent dans trois plans consécutifs de la maille grenat :
- soit parallèle à (111) : empilement $\alpha\beta\gamma$
- soit parallèle à (201) : empilement $\alpha\beta\gamma$

Pour projeter les vecteurs de déplacement sur les plans de réarrangement il faudra considérer préalablement la trace des empilements de plans $\alpha\beta\gamma$ parallèles au plan (111), ayant une fréquence huit fois plus grande et de plans $\alpha'\beta'\gamma'$ parallèles au plan (201) ayant une fréquence quadruple suivant un plan de coupe perpendiculaire à ces plans. Les plans de coupe les plus favorables seront ceux dont le degré de symétrie par rapport au motif sera le plus grand possible.
Ce seront : $(1\bar{1}0)$ pour l'empilement // (111)
(010) pour l'empilement // (201)
correspondants aux Fig. V.11 et V.12.

D'autre part, la projection des vecteurs de déplacement sur les plans de réarrangement sera facilitée si on utilise simultanément une deuxième projection (Fig. B.3 et B.4) orthogonale à la première. Ici le plan de projection (001) convient dans les deux cas.

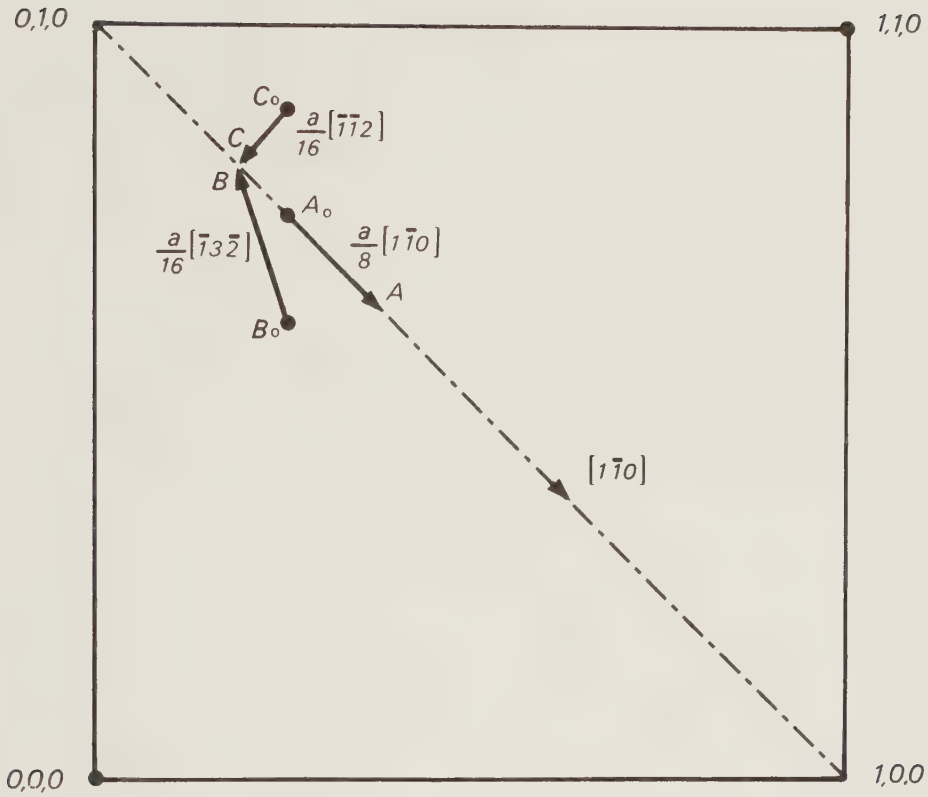


Figure B . 3 Projection sur le plan (C01) des déplacements des ions Fe dans le plan (111)

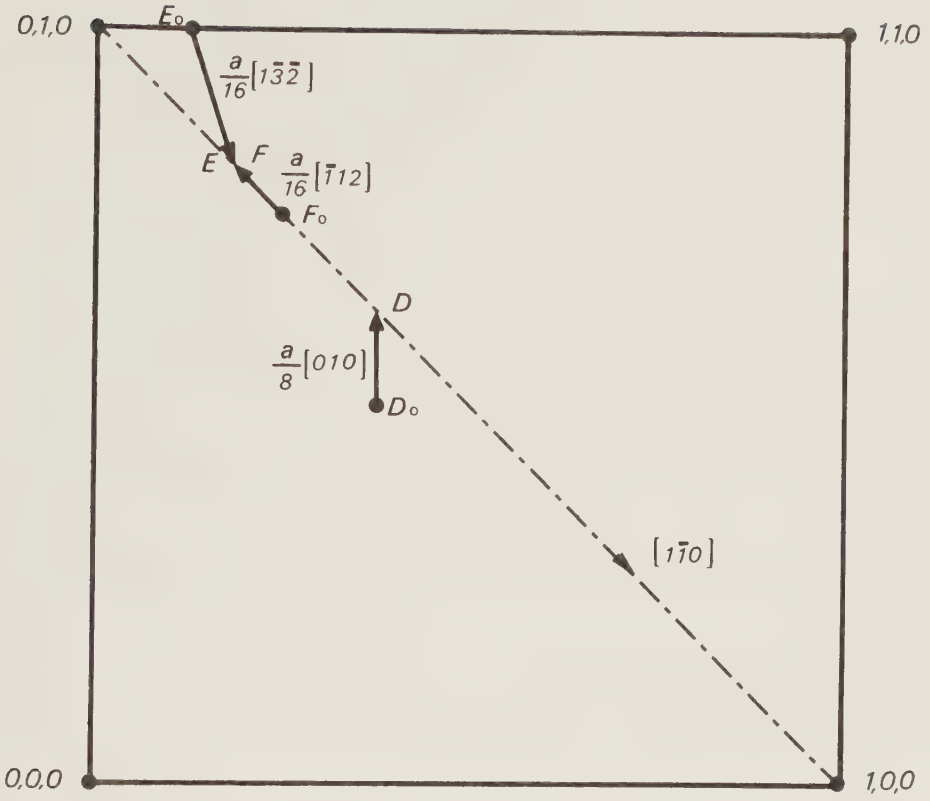


Figure B.4 Projection sur le plan (001) des déplacements des ions Fe dans le plan (201)

b) Projection des vecteurs de déplacement des ions Fe sur les plans de réarrangement.

Les Fig.B.5. et B.6, tracées à partir de deux projections orthogonales représentent la projection des vecteurs de déplacement sur :

- le plan de réarrangement parallèle à (111) contenant le vecteur $\overrightarrow{AoA} = \frac{a}{8}[1\bar{1}0]$ (Fig. B.5 et V.11)
- le plan de réarrangement parallèle à (201) contenant le vecteur $\overrightarrow{FoF} = \frac{a}{16}[\bar{1}12]$ (Fig. B.6 et V.12)

Nous avons choisi ces deux plans comme plan de projection pour raison de symétrie. Ils correspondent aux plans intermédiaires β et β' dans les deux empilements.

Sur ces figures sont également dessinées les traces des plans perpendiculaires aux directions des vecteurs de déplacement.

c) Module des vecteurs de déplacement des ions Fe

La mesure des rapports : longueur du vecteur-distance interréticulaire associée montre que tous les modules correspondent à des fractions simples de distances inter-réticulaires.

a/8 [010] ; a/8 [110] , a/16 <112>, a/16 <132>

De plus tous ces modules sont faibles par rapport au paramètre de la maille grenat.

a/8 <100> = a/8 a/16 <211> $\simeq$ 0,15 a

a/8 <110> $\simeq$ 0,19a a/16 <321> $\simeq$ 0,23 a

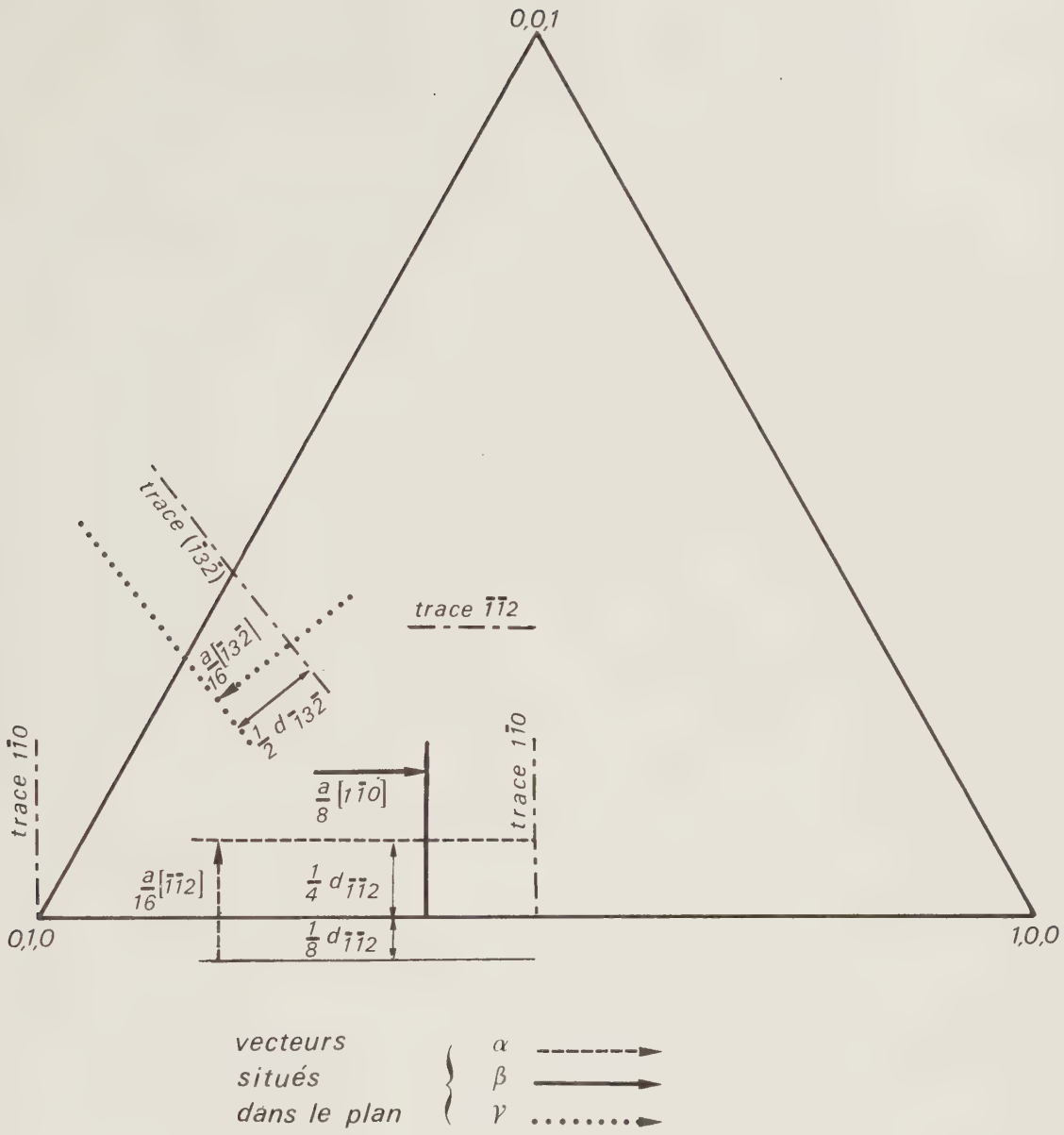


Figure B . 5 Projection des vecteurs de déplacement parallèles à (111) suivant le plan intermédiaire β de l'empilement αβγ

Figure B.6 Projection des vecteurs de déplacement parallèles à (201) suivant le plan intermédiaire β de l'empilement α'β'γ'

ANNEXE C

Influence du réarrangement ionique des ions Fe^{3+} sur la configuration des plans de la maille grenat.

Les différents déplacements des ions Fe vont donner lieu à la création de nouveaux plans. Nous allons envisager successivement ces différents déplacements et voir leur influence sur les familles de plan. Nous considérerons ainsi les déplacements :

$\frac{a}{16}$ <132> $\frac{a}{8}$ <110> $\frac{a}{8}$ <010> et $\frac{a}{16}$ <112> (Fig. V.10).

1/ Déplacement $\frac{a}{16}$ <132>

Ce déplacement aboutit à une configuration de plans particulièrement simple.

Prenons par exemple le vecteur de déplacement $\overrightarrow{BoB} = \frac{a}{16}\ [\bar{1}3\bar{2}]$ (Fig.C.1.a) dans le motif [A] . L'ion Bo, après le déplacement $\frac{a}{16}\ [\bar{1}3\bar{2}]$ viendra se placer en B, c'est-à-dire sur le plan médiateur de deux plans $(\bar{1}3\bar{2})$ consécutifs. Si l'on considère maintenant l'ensemble des ions Bo obtenus en étendant le motif [A] au plan (110) et à la famille de plans (110) à l'intérieur de la zone de germination, on voit que l'on créera une nouvelle famille de plans médians $(\bar{1}3\bar{2})$. Par conséquent, pour l'ensemble des plans perpendiculaires à la direction $(\bar{1}3\bar{2})$, on crée une nouvelle fréquence de plans, double de la fréquence originelle. Le modèle spatial montre que l'environnement en ions O^{--} est différent pour un plan $(\bar{1}3\bar{2})$ régulier de la structure grenat et pour un plan médian créé après réarrangement ionique des ions Fe. La position de ces nouveaux plans présentera donc un léger écart par rapport à la position réticulaire d/2 $\bar{1}3\bar{2}$. Dans le réseau réciproque nous aurons un dédoublement des taches $\bar{2}6\bar{4}$; $\bar{4}$,12,$\bar{8}$ (Fig. C.2.a). On aboutit exactement au même résultat à partir du vecteur $\overrightarrow{EoE} = \frac{a}{16}\ [1\bar{3}\bar{2}]$ dans le motif B (Fig.C.1.b) ; il y a dédoublement des taches $\bar{2}64$, $\bar{4}$, 12, 8.

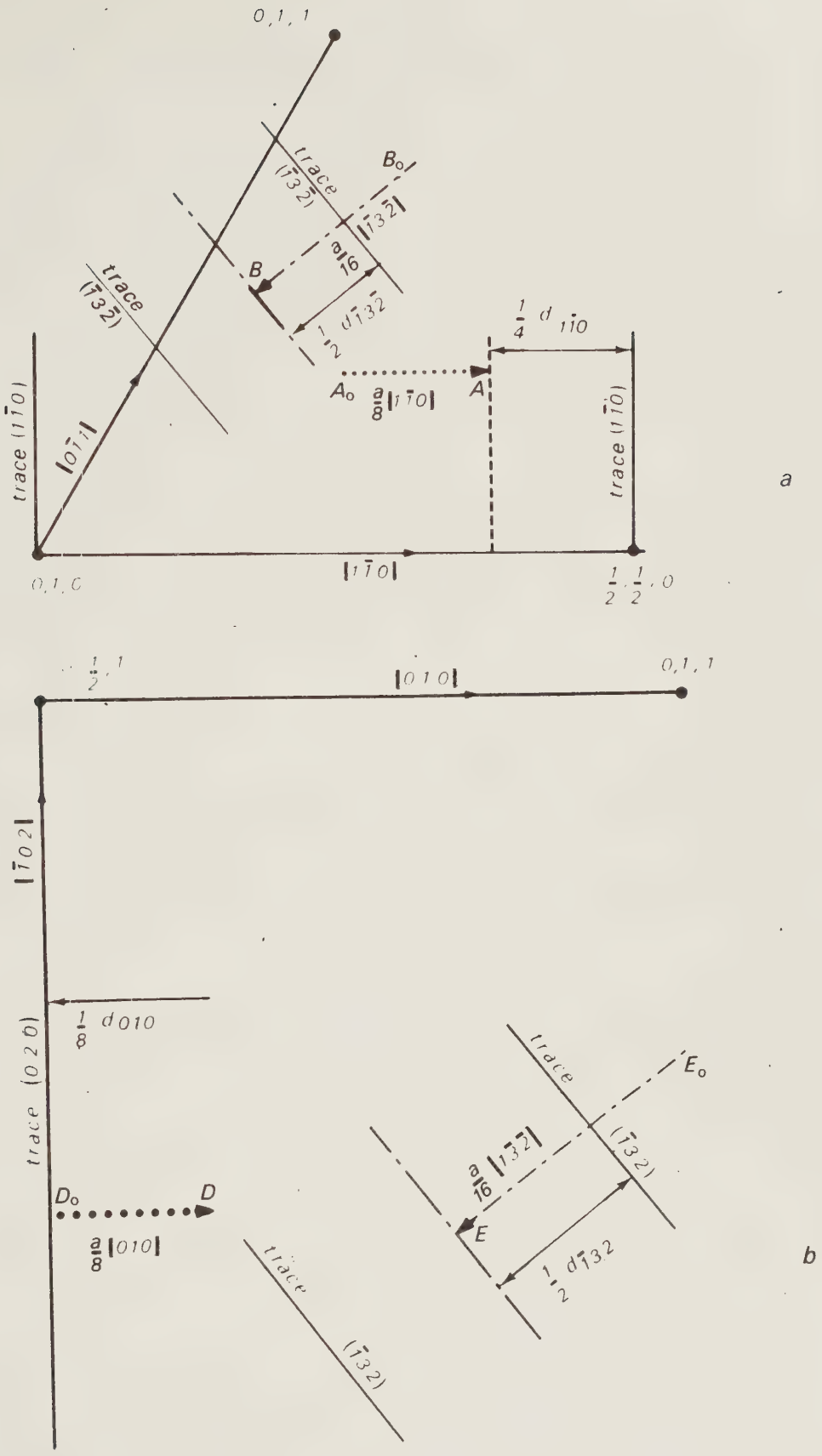


Figure C . 1 Création de nouvelle périodicité dans les plans
a) {110}, {132} pour des plans de réarrangement {111}
b {010}, {132} pour des plans de réarrangement {210}

Les réarrangements du type $\frac{a}{16}$ <132> conduisent à la même configuration de plans qu'ils aient lieu dans un plan du type (111) ou (201).

2/ Déplacement $\frac{a}{8}$ $[1\bar{1}0]$ (111)

La Figure C.1.a montre que les ions de type Ao créeront une nouvelle famille de plans parallèles au plan $(1\bar{1}0)$ et de fréquence quadruple par rapport à la fréquence originelle des plans $(1\bar{1}0)$. Nous aurons à nouveau un léger misfit de ces plans par rapport à la position réticulaire d/4 $1\bar{1}0$. Dans le réseau réciproque il y aura dédoublement des taches $4\bar{4}0$, $8\bar{8}0$ (Fig.C.2.b).

Pour les autres vecteurs de déplacement leur influence exacte sur la configuration des plans n'est pas visible directement ; pour obtenir la configuration finale des plans, il y a lieu de composer deux déplacements ioniques.

3/ Déplacement $\frac{a}{8}$ <010>

Le déplacement $\frac{a}{8}$ <010> aboutira au dédoublement des taches 080 par suite d'un léger écart entre les plans ainsi créés et la position réticulaire $\frac{1}{8}$ d 010.

D'autre part, si on considère la Fig. V.10 on voit que les déplacements suivant les directions <112> et <132> aboutiront à la création de nouveaux plans parallèles à (001) de côte très peu différente de :

$\frac{a}{8}$ $\frac{3a}{8}$ $\frac{5a}{8}$ $\frac{7a}{8}$

Nous aurons création d'une fréquence de plans très voisine de la fréquence quadruple $\frac{1}{4}\, d_{001}$ et dédoublement des taches 004.

4/ Déplacement $\frac{a}{16}$ <112> (111) et $\frac{a}{16}$ <112> (201)

Il faut envisager séparément les réarrangements dans les plans (111) et (201) car les composantes des déplacements sont différentes.

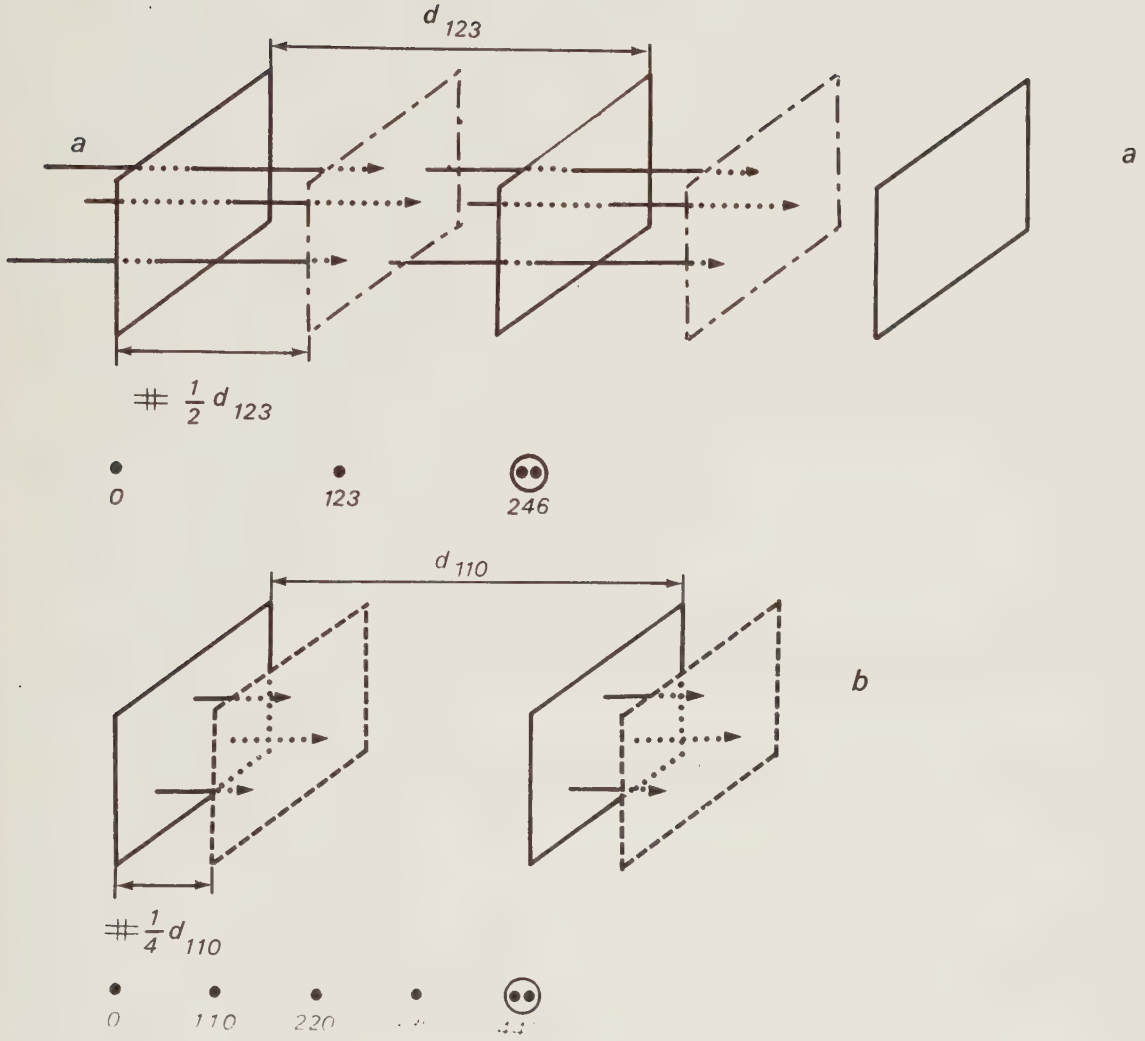


Figure C. 2 Dédoublement des taches dans le réseau réciproque suivant la nouvelle périodicité des plans

a) $\frac{d}{2}$ b) $\frac{d}{4}$

a) Plan de réarrangement (111)

La Fig. C.3.a montre que :

- d'une part, les ions de type Co créent après déplacement $\overrightarrow{CoC} = \frac{a}{16}\ [\bar{1}\bar{1}2]$ un nouveau plan situé en $d°_{\bar{1}\bar{1}2} + 1/4\ d_{\bar{1}\bar{1}2}$

- d'autre part, les ions du type Bo créent après déplacement $\overrightarrow{BoB} = \frac{a}{16}\ [\bar{1}3\bar{2}]$ un nouveau plan situé en $d°_{\bar{1}\bar{1}2} + 3/4\ d_{\bar{1}\bar{1}2}$

Les deux déplacements combinés aboutiront à la création d'une nouvelle périodicité $\frac{1}{2}\ d_{\bar{1}\bar{1}2}$, c'est-à-dire à une fréquence double de la fréquence originelle. Dans le réseau réciproque, les taches $\bar{2}\bar{2}4$, $\bar{4}\bar{4}8$ seront dédoublées.

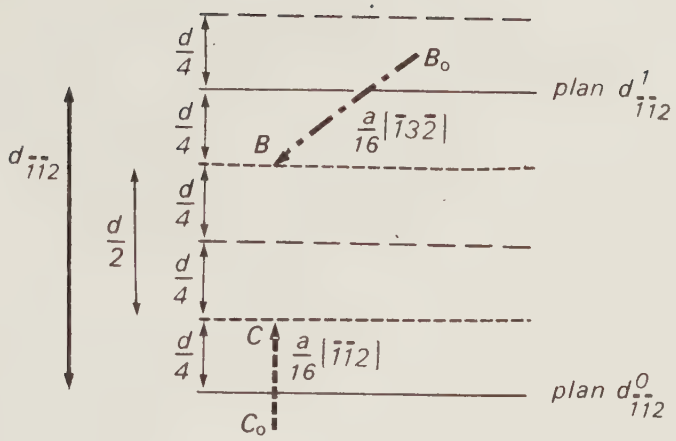
b) Plan de réarrangement (201)

La Fig.C.3.b montre que :

- d'une part, les ions du type Fo, après le déplacement $\overrightarrow{FoF} = \frac{a}{16}\ [\bar{1}12]$ créent un nouveau plan situé en $d°_{\bar{1}12} + \frac{3}{8}\ d_{\bar{1}12}$
- d'autre part, les ions du type Eo, après le déplacement $\overrightarrow{EoE} = \frac{a}{16}\ [1\bar{3}\bar{2}]$ créent un nouveau plan situé en $d°_{\bar{1}12} - \frac{1}{8}\ d_{\bar{1}12}$

Les deux déplacements combinés aboutiront à la création d'une nouvelle périodicité $\frac{1}{2}\ d_{\bar{1}12}$, c'est-à-dire à une fréquence double de la fréquence originelle, comme pour le plan de réarrangement (111). Il y aura dédoublement des taches $\bar{2}24$, $\bar{4}48$.

Finalement, il apparaît, comme dans les cas des déplacements $\frac{a}{16}\ <132>$, que les déplacements du type $\frac{a}{16}\ <112>$ conduisent à la même configuration de plans qu'ils aient lieu dans un plan du type (111) ou (201).



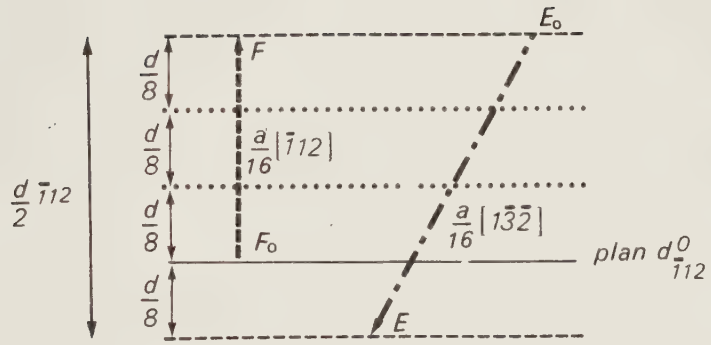


Figure C.3 *Création d une nouvelle périodicité* $\frac{d}{2}$ *pour les plans* $\{112\}$ *en liaison avec les déplacements des ions* Fe^{3+} *dans les plans de glissement:*

a) (111)

b) (201)

5/ Plans de réarrangement

Si l'on considère maintenant les plans de réarrangement (111) et (201) : après le réarrangement partiel des ions Fe^{3+}, l'environnement en ions O^{--} de ces ions sera différent de celui de leur position initiale. Il y aura un léger décalage entre la position de ces ions et celles des plans (111) et (201). Le plan moyen ainsi créé présentera un léger écart par rapport aux plans originels de réarrangement. Dans le réseau réciproque les taches 222, 444, 666, 888, 402, 804 seront dédoublées.

Tableau récapitulatif

Tache dédoublée dans le réseau réciproque	Origine dans le réseau réel	
{222}	plan de réarrangement	{111}
{420}	" "	{210}
{246}	vecteur de déplacement	$\frac{a}{16}$ <123>
{044}	" "	$\frac{a}{8}$ <011>
{004}	vecteurs de déplacement	$\frac{a}{16}$ <112> + $\frac{a}{16}$ <123>
{224}		

B I B L I O G R A P H I E

Les références sont numérotées chapitre par chapitre

INTRODUCTION

1. W.J. BUEHLER, J.V. GILFRICK, R.C. WILEY
   J. Appl. Phys. 34, 1475, 1963

CHAPITRE I

1. Franklin F.Y. WANG, Kedar P. GUPTA
   Met. Trans. 4, 2767, 1973
2. G. SHIRANE, H. DANNER, R. PEPINSKY
   Phys. Rev. 100, 745, 1955
3. M. BORN, K. HUANG
   "Dynamical theory of crystal lattices" OXFORD 1956
4. W. COCHRAN
   Adv. in Phys. 9, 387, 1960
5. H. UNOKI, T. SAKUDO
   J. Phys. Soc. Jap. 23, 546, 1967
6. G. SHIRANE, Y. YAMADA
   Phys. Rev. 177, 858, 1969
7. BURKE
   The kinetics of phase transformations in metals , Pergamon Press, 1965
8. M. COHEN
   The nucleation of solid state transformations, Trans. A.I.M.E. 171, 1958
9. L. KAUFMAN, M. COHEN
   Prog. Metal Phys. 7, 165, 1958
10. S.R. PATI, M. COHEN
    Acta Met. 17, 189, 1969
11. E.C. BAIN
    Trans. A.I.M.E. 70, 25, 1924

12. J.W. CHRISTIAN
Inst. Met. Monograph n° 33, LONDON, 129, 1969

13. C.M. WAYMAN
Met. Trans. 4, 2781, 1973

14. D.S. LIEBERMAN, M.S. WECKSLER, T.A. READ
J. Appl. Phys. 26, 473, 1955

15. W.M. LOMER
Inst. Met. Monograph n° 18 LONDON, 243, 1955

16. B.A. BILLY, A.G. CROCKER
Proc. Roy. Soc. A 288, 240, 1965

17. J.C. WILLIAMS, D. de FONTAINE, N.E. PATON
Met. Trans. 4, 2701, 1973

18. S.L. SASS
Acta Met. 17, 813, 1969

19. A.R. UBBELOHDE
Reactivity of solids Elsevier, AMSTERDAM, 249, 1961

20. S. ZIRINSKY
Zcta Met. 4, 164, 1956

21. D.B. NOVOTNY, J.F. SMITH
Acta Met. 13, 881, 1965

22. C. ZENER
Phys. Rev. 71, 846, 1947

23. G.D. SANDROCK, A.J. PERKINS, R.F. HEHEMANN
Met. Trans. 2, 2769, 1971

24. R.F. HEHEMANN
Case Western Reserve University OHIO, private communication 1973

CHAPITRE II

1. F. BERTAUT, F. FORRAT
Compte-rendus 242,382, 1956

2. HERPIN
Théorie du Magnétisme 681, 1968

3. S. GELLER
J. Appl. Phys. 31, 305, 1960

4. L.NEEL, R. PAUTHENET, B. DREYFUS
Progress in low temperature physics NORTH HOLLAND 4, 344, 1964

5. Gordon R. HARRISON, L.R. HODGES Jr
J. Amer. Ceram. Soc. 44, 214, 1961

6. H.J. VAN HOOK
J. Amer. Ceram. Soc. 45, 162, 1962

7. H.J. VAN HOOK
J. Amer. Ceram. Soc. 45, 369, 1962

8. H.J. VAN HOOK
J. Amer. Ceram. Soc. 46, 122, 1963

9. A. MUAN
Am. J. Sci. 256, 420, 1958

CHAPITRE III

1. A. HAMELIN
thèse ORSAY (1972)

2. M. PAULUS, F. REVERCHON
Colloque International CNRS sur le bombardement ionique BELLEVUE le 4-8/12/1961 - Publication CNRS 113, 223, 1962

3. J.Y. LAVAL
Thèse 3ème cycle ORSAY (1967)

CHAPITRE IV

1. P. EVENO
thèse ORSAY (1975)

2. F.C. FRANK, J.F. NICHOLAS
Phil. Mag. 44, 1213, 1953

3. A.W. SLEESWYK
Phil. Mag. 8, 1467 , 1963

CHAPITRE V

1. M.L. KRONBERG
   Acta Met. 9, 970, 1961

2. S. AMELINCKX
   J. Phys. Colloque C 7 12 supplément, C7-1, 1974

CHAPITRE VI

1. A. GUINIER
   Théorie et technique de la radiocristallographie DUNOD 1956

2. B.D. CULLITY
   Elements of X-ray diffraction - Addison-Wesley (1967)

CHAPITRE VII

1. P.A. ROSS
   J.O.S.A. and R.S.I. USA 16, 433, 1928

2. P. DUNCUMB
   Phil. Mag. 7, 2101, 1962

3. BRIERE, B. JOUVE, R. PAULIN
   Mesures en radioactivité, Chap. 7 HERMANN 1970

4. J. PHILIBERT, R. TIXIER
   Physical aspects of electron microscopy and microbeam analysis
   chap. 21 JOHN WILEY 1975

CHAPITRE IX

1. J. NICOLAS
   Revue Phys. Appl. 9, 847, 1974

ANNEXE A

1. H.J. Van Hook - J.Am.Ceram. Soc. 46,5, 248, 1963
2. H.J. Van Hook - J.Am.Ceram. Soc. 45,8, 369, 1962
3. H.J. Van Hook - J.Am.Ceram. Soc. 45,4, 162, 1962
4. H.J. Van Hook - J.Am.Ceram. Soc. 44,5, 213, 1961
5. I. Warshaw, R. Roy - J.Am.Ceram.Soc., 42,9, 437, 1959
6. S.J. Schneider - J.Research Nat.Bur.Standards 65A,4,364,1961
7. J.B. Mac Chesney, J.F. Potter - J.Am.Ceram.Soc., 48,10, 535, 1965
8. W.A. Fischer, A. Hoffmann, Arch. Eisenhüttenv, 27,5, 344, 1956
9. E. Odds and H.E. Otto - private communication